

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年4月19日 (19.04.2001)

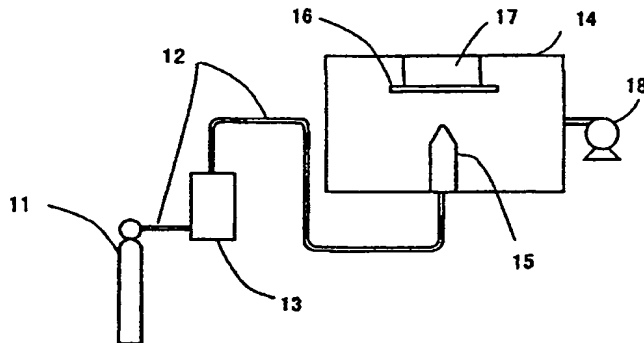
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/27348 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 24/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07076
- (22) 国際出願日: 2000年10月12日 (12.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/289904
1999年10月12日 (12.10.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 通商産業省工業技術院長が代表する日本国 (JAPAN as represented by SECRETARY OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, MINISTRY OF INTERNATIONAL TRADE AND INDUSTRY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞ヶ関1丁目3番1号 Tokyo (JP). 東陶機器株式会社 (TOTO LTD.) [JP/JP]; 〒802-8601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 小山 有 (KOYAMA, Yuu); 〒160-0004 東京都新宿区四谷2丁目9番 四谷高木ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 明渡 純 (AKEDO, Jun) [JP/JP]; 〒305-8564 茨城県つくば市並木1丁目2番 通商産業省工業技術院機械技術研究所内 Ibaraki (JP). 伊藤朋和 (ITO, Tomokadsu) [JP/JP]. 横山達郎 (YOKOYAMA, Tatsuro) [JP/JP]. 森 勝
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITE STRUCTURED MATERIAL AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF AND APPARATUS FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 複合構造物及びその作製方法並び作製装置



(57) Abstract: A method for preparing a composite structured material which comprises ejecting fine particles of a brittle material such as a ceramic or a semi-metal which have been applied with internal strain to a substrate and rendering them to collide with the substrate, thereby deforming or crushing the particles. The deformation or crushing forms new surfaces having extremely high activity, and crystals recombine with one another via such new surfaces, which results in the formation of a composite structured material which is close and has excellent resistance to peeling or exfoliation.

[続葉有]

WO 01/27348 A1



(57) 要約:

予め内部歪を有するセラミックや半金属などの脆性材料の微粒子を、基材に向けて高速で噴射し衝突させることで、脆性材料微粒子を変形または破碎せしめる。この変形または破碎により極めて活性に富む新生面が新たに形成され、この新生面を介して結晶が互いに再結合し、緻密で剥離強度に優れた複合構造物が得られる。

明 細 書

複合構造物 及びその作製方法並びに作製装置

技術分野

- 5 本発明は、基材表面にセラミックスや半金属などの脆性材料からなる構造物を形成した複合構造物および複合構造物の作製方法並びに複合構造物の作製装置に関する。

背景技術

- 10 一般的にセラミックス焼結体を形成させる場合は、セラミック粒子同士の接合を容易にする為に焼結助剤を添加して粒子同士の界面付近で液相を形成させる液相焼結が行われる。

- 15 焼結助剤を用いしないで高密度の焼結体を形成する方法としてホットプレス法が知られ、また、基材表面に金属やセラミックスなどの被膜を形成する方法として、PVDやCVDなどの蒸着法あるいは溶射法が知られている。

- 20 一方、最近では新たな被膜形成方法として、ガスデポジション法（加集誠一郎：金属 1989年1月号）や静電微粒子コーティング法（井川 他：昭和52年度精密機械学会秋季大会学術講演会前刷）が知られている。前者は金属やセラミックス等の超微粒子をガス攪拌にてエアロゾル化し、微小なノズルを通して加速せしめ、基材に衝突した際に運動エネルギーの一部が熱エネルギーに変換され、微粒子間あるいは微粒子と基材間を焼結することを基本原理としており、後者は微粒子を帯電させ電場勾配を用いて加速せしめ、この後はガスデポジション法と同様に衝突の際に発生する熱エネルギーを利用して焼結することを基本原理としている。

- 25 また、上記のガスデポジション法あるいは静電微粒子コーティング法を改良した先行技術として、特開平8-81774号公報、特開平10-202171号公報、特開平11-21677号公報或いは特開2000-212766号公報に開示されるものが知られている。

特開平8-81774号公報に開示される技術は、融点の異なる2種類の金属

または有機物を、抵抗線加熱、電子ビーム加熱、高周波誘導加熱、スパッタリング、アークプラズマ等で加熱蒸発させ、この加熱蒸発により粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の表面が非常に活性な超微粒子とし、この超微粒子を融点の異なる金属ごとにノズルを用い、3次元立体形状の断面CADデータに基づいて基板に吹き付け、
5 これを繰り返すことで融点の異なる2種類の金属からなる3次元立体形状物を形成し、この後、2種類の金属の融点の中間温度で3次元立体形状物を加熱することで低融点金属部分を熔融除去し、高融点金属部分のみを残すようにしている。

特開平10-202171号公報に開示される技術は、前記した抵抗線加熱、電子ビーム加熱、高周波誘導加熱、スパッタリング、アークプラズマ等で加熱蒸
10 発することで得た超微粒子を基板に向けて噴射するにあたり、マスクの開口を通して行うことで、肩だれのない3次元立体形状物を得るようにしている。

特開平11-21677号公報に開示される技術は、前記した超微粒子を含むエアロゾルを搬送する際あるいは金属やセラミックスを加熱蒸発させる際に、超
15 微粒子同士が凝集して大きな粒子となるのを防止するために、中間の経路に分級装置を配置するようにしている。

特開2000-212766号公報に開示される技術は、粒径が $10\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の超微粒子（前記先行技術と異なり加熱蒸発させて得たものではない）に、イオンビーム、原子ビーム、分子ビーム或いは低温プラズマなどを照射することにより、超微粒子を熔融せしめることなく活性化し、この状態のまま基板に
20 $3\text{m}/\text{sec}\sim 300\text{m}/\text{sec}$ の速度で吹き付けることで、超微粒子相互の結合を促進して構造物を形成するようにしたものである。

一般的な焼結助剤を用いた液相焼結では、粒界付近に焼結助剤を含むガラス相が形成され、得られるセラミックスの純度が上がらず、緻密体を形成することも
難しい。

25 一方セラミック粒子の微粒化、焼結温度の高温化、ホットプレス法などのような加圧環境下での焼成、焼結助剤の排除などの工夫で高純度かつ緻密質のセラミックスの形成が可能となっている。しかしながら、これらを含めて、焼成をさせることはすなわち原子の拡散によって粒子同士の接合を行なうということであり、原料粉が微粒であっても加熱中に粒成長を起し、形成物を微細な結晶のまま止

めておくことは不可能である。すなわち焼成では、ナノメートルレベルの結晶粒からなる多結晶体を形成させることは困難である。

また、焼結助剤を用いて焼成させる場合は、粒子同士の界面に特定の元素が偏析を起こし、所望の特性の達成を阻害する原因ともなっていた。

5 一方、PVDやCVDなどでは、原子の堆積によって構造物を形成させるというその手法の特徴から、結晶成長エネルギーの低い結晶面から優先的に成長する為、配向性を持ったり、基板から柱状に結晶が形成されるなどの特徴的な構造を持ち、無秩序な結晶配向の粒状多結晶体を形成させることは困難である。

10 溶射においては、原料粉体の微粒化、プロセスの高温化、減圧環境などの工夫で形成物の緻密化などが達成されつつあるが、原料粉体の表面層を熔融させて基板に衝突させ粉体の粒子同士を接合させるという特徴から、形成物の結晶の形は扁平粒子の層状堆積であり、あるいは形成物中に未熔融粒子が混在するという問題がある。またナノメートルレベルの結晶粒からなる多結晶体の形成は困難である。プロセスという観点からは、上記いずれの手法も数百から1万℃の高温環境
15 を必要とし、エネルギー投入量が大きいという問題もある。

また、ゾルゲル法によるセラミック膜の作製においては比較的結晶子の小さな膜が低温で作製できる技術が開発されてきている。しかしながら一般的に一回の製膜工程で達成される膜厚は数nmから数百nmレベルであり、厚膜を形成させようとする場合はこの工程を繰り返す必要がある。この際実質的には下地膜を強
20 固にする為に加熱処理を施す必要があり下地層の粒成長が起こる。粒成長を起こさない低温での製膜では緻密度が大きくなる問題がある。また多数回の製膜工程を経ると膜にクラックが発生するという問題が解決できていない。またこのゾルゲル法あるいは溶液中析出法などの微細組織のセラミック膜作製方法は湿式が多く、膜中に溶液中の他の溶質や溶媒が混入して膜特性の劣化や組成のずれな
25 どが生じる場合がある。

また、特開平8-81774号公報、特開平10-202171号公報および特開平11-21677号公報に開示される方法にあつては、超微粒子を得るための加熱手段（抵抗線加熱、電子ビーム加熱、高周波誘導加熱、スパッタリング、アークプラズマ等）が必要となり。また基本原理が衝突の際に運動エネルギーを

熱エネルギーに変換して焼結させるというものであり、基板上に形成される構造物の粒子径は粒成長により、原料の超微粒子よりも大きくなってしまう。

一方、本発明者らは特開 2 0 0 0 - 2 1 2 7 6 6 号公報に開示される技術について引き続き追試を行ってきた。その結果、金属（延展性材料）とセラミックス
5 や半金属などの脆性材料とでは異なる挙動を示すことが判明した。

即ち、脆性材料にあっては、イオンビーム、原子ビーム、分子ビーム或いは低温プラズマなどを照射することなく、つまり特別な活性化手段を用いることなく構造物を形成することができた。しかしながら、同公報に記載された条件である微粒子の粒径を 1 0 n m ~ 5 μ m、衝突速度を 3 m / sec ~ 3 0 0 m / sec とした
10 だけでは構造物の剥離強度が不足していたり、或いは部分的に剥離しやすかったり、密度も不均一となるなど新たな問題が生じた。

発明の開示

本発明は以下の知見に基づいてなされたものである。

15 セラミックスは自由電子をほとんど持たない共有結合性あるいはイオン結合性が強い原子結合状態にある。それゆえ硬度は高いが衝撃に弱い。シリコンやゲルマニウムのような半金属も、延展性を持たない脆性材料である。

従ってこれらの脆性材料に機械的衝撃力を付加した場合、例えば結晶子同士の界面などの壁開面に沿って結晶格子のずれを生じたり、あるいは破碎されたりなどする。これらの現象が起こると、ずれ面や破面にはもともと内部に存在し、別の原子と結合していた原子が剥き出しの状態となり、すなわち新生面が形成される。この新生面の原子一層の部分は、もともと安定した原子結合状態から外力により強制的に不安定な表面状態に晒される。すなわち表面エネルギーが高い状態となる。この活性面が隣接した脆性材料表面や同じく隣接した脆性材料の新生面
20 あるいは基板表面と接合して安定状態に移行する。外部からの連続した機械的衝撃力の付加は、この現象を継続的に発生させ、微粒子の変形、破碎などの繰り返しにより接合の進展、それによって形成された構造物の緻密化が行われる。このようにして、脆性材料の構造物が形成される。

上記の知見に基づいて作製された本発明に係る脆性材料の構造物の微視的な構

造は従来の製法で得られたものと明らかに異なっている。

即ち、本発明に係る複合構造物は、基材表面にセラミックスや半金属などの脆性材料からなる構造物が形成されたものであって、前記構造物は多結晶であり、前記構造物を構成する結晶は実質的に結晶配向性がなく、また前記結晶同士の界面にはガラス質からなる粒界層が実質的に存在せず、更に前記構造物の一部は基材表面に食い込むアンカー部となっている。

ここで、本発明を理解する上で重要となる語句の解釈を以下に行う。

(多結晶)

本件では結晶子が接合・集積してなる構造体を指す。結晶子は実質的にそれひとつで結晶を構成しその径は通常 5nm 以上である。ただし、微粒子が破碎されずに構造物中に取り込まれるなどの場合がまれに生じるが、実質的には多結晶である。

(結晶配向性)

本件では多結晶である構造物中での結晶軸の配向具合を指し、配向性があるかないかは、一般には実質的に配向性のないと考えられる粉末 X 線回折などによって標準データとされた JCPDS (ASTM) データを指標として判断する。本件では後述する実施例 1 2 に示すような見方において、主要なピークのずれが 30% 以内に収まっている場合を実質的に配向性がないと称する。

(界面)

本件では結晶子同士の境界を構成する領域を指す。

(粒界層)

界面あるいは焼結体という粒界に位置するある厚み (通常数 nm ~ 数 μ m) を持つ層で、通常結晶粒内の結晶構造とは異なるアモルファス構造をとり、また場合によっては不純物の偏析を伴う。

(アンカー部)

本件の場合には、基材と構造物の界面に形成された凹凸を指し、特に、予め基材に凹凸を形成させるのではなく、構造物形成時に、元の基材の表面精度を変化させて形成される凹凸のことを指す。

(平均結晶子径)

X線回折法における Scherrer の方法によって算出される結晶子のサイズであり、本件ではマックスサイエンス社製 MXP-18 を使用して測定・算出した。

(非化学量論的欠損)

5 構造物を構成する結晶の化合物組成に対して、一種類あるいは複数種の元素が欠損することによりこの組成比にずれが生じた状態をいう。本件では、この非化学量論的欠損部の存在は電気抵抗率などの代用特性を用いて知ることができる。

(内部歪)

10 微粒子に含まれる格子歪のことで、X線回折測定における Hall 法を用いて算出される値であり、微粒子を十分にアニールした標準物質を基準として、そのずれを百分率表示する。

(再凝集)

微粒子の粉碎中に微粒子の一次粒子の表面から破碎・脱落した微細な断片が(必ずしも同一でない)一次粒子表面に付着・結合して表面層を形成した状態を指す。

15 従来の焼結によって形成される脆性材料からなる構造物は、結晶が熱による粒成長を伴っており、特に焼結助剤を用いた場合には粒界層としてガラス層が生じる。

20 また、本発明に係る複合構造物は、原料微粒子の変形または破碎を伴うため、原料微粒子よりも構造物の構成粒子の方が小さくなっている。例えば、レーザ回折法やレーザ散乱法で計測される微粒子の平均粒径を $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ とすることで、形成される構造物の平均結晶子径は 100 nm 以下となるような場合が多く、このような微細結晶子からなる多結晶体をその組織として持つ。その結果、平均結晶子径が 500 nm 以下で緻密度が 70% 以上、または平均結晶子径が 100 nm 以下で緻密度が 95% 以上、または平均結晶子径が 50 nm 以下で緻密度が 99% 以上の緻密な複合構造物とすることができる。

25 ここで、緻密度(%)は、文献値、理論計算値による真比重と、構造物の重量および体積値から求めた嵩比重を用い、 $\text{嵩比重} \div \text{真比重} \times 100 (\%)$ の式から算出される。

また、本発明に係る複合構造物の特徴は、衝突などの機械的衝撃による変形ま

たは破碎を伴うため、結晶の形状として扁平なもの或いは細長いものは存在しにくく、その結晶子形状はおおよそ粒状と見て良く、アスペクト比はおおよそ2.0以下となる。また微粒子が破碎した断片粒子の再接合部であるため、結晶配向を持つことはなく、ほとんど緻密質であるため、硬さ、耐摩耗性、耐食性などの機械的・化学的特性に優れる。

また本発明にあっては、原料微粒子の破碎から再接合までが瞬時に行われるため、接合時に微細断片粒子の表面付近で原子の拡散はほとんど行われぬ。従って、構造物の結晶子同士の界面の原子配列に乱れがなく溶解層である粒界層（ガラス層）は殆ど形成されず、形成されても1 nm以下である。そのため、耐食性などの化学的特性に優れる特徴を示す。

また、本発明に係る複合構造物には、前記構造物を構成する結晶界面近傍に、非化学量論的欠損部（例えば酸素が欠損）を有するものを含む。

また、本発明に係る複合構造物を構成する基材としては、ガラス、金属、セラミックス、半金属あるいは有機化合物などが挙げられ、脆性材料としては酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化イットリウム、酸化クロム、酸化ハフニウム、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化珪素などの酸化物、ダイヤモンド、炭化硼素、炭化珪素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化バナジウム、炭化ニオブ、炭化クロム、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化タンタルなどの炭化物、窒化硼素、窒化チタン、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ニオブ、窒化タンタルなどの窒化物、硼素、硼化アルミニウム、硼化珪素、硼化チタン、硼化ジルコニウム、硼化バナジウム、硼化ニオブ、硼化タンタル、硼化クロム、硼化モリブデン、硼化タングステンなどの硼化物、あるいはこれらの混合物や多元系の固溶体、チタン酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸リチウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸アルミニウム、PZT、PLZTなどの圧電性・焦電性セラミックス、サイアロン、サーメットなどの高靱性セラミックス、水酸アパタイト、磷酸カルシウムなどの生体適合性セラミックス、シリコン、ゲルマニウム、あるいはこれらに燐などの各種ドーパ物質を添加した半金属物質、ガリウム砒素、インジウム砒素、硫化カドミウムなどの半導体化合物などが挙げられる。

また、本発明の複合構造物の構造物の部分の厚みは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることができる。前記構造物の表面は微視的には平滑ではない。たとえば金属の表面に高硬度のセラミックを被覆した耐摩耗性の摺動部材を作成する場合などには、平滑表面が要求されるため、後工程において表面の切削あるいは研磨を必要とする。

- 5 このような用途においてはセラミック構造物の堆積高さは $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度以上とするのが望ましい。平面研削を行う場合においては、研削機の機械的制約のため、堆積高さ $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上が望ましく、この場合は数十 μm の研削が行われるため、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の表面が平滑な薄膜を形成させることになる。

また場合によっては、構造物の厚みは、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。

- 10 本発明では、高硬度、耐摩耗性、耐熱性、耐食性、耐薬品性、電気的絶縁性などの機能を持ち、金属材料などの基板上に形成されるセラミックの膜を作成することのみならず、それ単体で利用できる構造物の作製も目的としている。

- 15 セラミック材質の機械的強度は様々であるが、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みの構造物であれば、例えば、セラミック基板等の用途においては、材質を選べば、十分利用可能な強度が得られる。

たとえば、基板ホルダ上に設置された金属箔の表面にセラミック超微粒子を堆積させて一部あるいは全部が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みを持つ緻密質のセラミック構造物を形成させた後、金属箔の部分を除去するなどすれば、室温にてセラミック材質の機械構成部品を作成することが可能である。

20

- 一方、本願の複合構造物の作製方法は、先ず脆性材料微粒子に前処理を施して脆性材料微粒子に内部歪を付与し、次いでこの内部歪を蓄えた脆性材料微粒子を基材表面に高速で衝突させるか、基材表面に盛り付けた内部歪を蓄えた脆性材料微粒子に機械的衝撃力を付加することで、前記脆性材料微粒子を変形または破碎し、この変形または破碎にて生じた活性な新生面を介して微粒子同士を再結合せしめることで、基材との境界部にその一部が基材表面に食い込む多結晶脆性材料からなるアンカー部を形成し、更にこのアンカー部の上に多結晶脆性材料からなる構造物を形成する。
- 25

内部歪が少ないと、脆性材料微粒子を衝突させた際に変形或いは破碎しにくく、

逆に内部歪が大きくなると内部歪をキャンセルするために大きなクラックが生じ、衝突させる前に脆性材料微粒子が破碎・凝集し、この凝集物を基材に衝突させても新生面は形成されにくい。したがって、本発明に係る複合構造物を得るには、脆性材料微粒子の粒径および衝突速度は重要であるが、それ以上に原料の脆性材料微粒子に予め所定範囲の内部歪を与えておくことが重要である。最も好ましい内部歪としては、クラックが形成される直前まで大きくなった歪ということになるが、多少クラックが形成されていても内部歪が残っている微粒子であれば構わない。

脆性材料微粒子を高速で衝突させる手法には、搬送ガスを用いる方法や、静電力を用いて微粒子を加速する方法、溶射法、クラスターイオンビーム法、コールドスプレー法などが挙げられる。このうち搬送ガスを用いる方法は従来ガスデポジション法と呼ばれており、金属や半金属、セラミックの微粒子を含むエアロゾルをノズルより噴出させて高速で基板に吹き付け、微粒子を基材上に堆積させることによって、微粒子の組成を持つ圧粉体などの堆積層を形成させる構造物形成法である。そのうちここでは特に構造物を基板上にダイレクトで形成する方法を超微粒子ビーム堆積法 (Ultra-Fine particles beam deposition method) と呼び、この明細書では本発明に係る作製方法を以下この名称で呼ぶ。

本発明に係る複合構造物の作製方法 (超微粒子ビーム堆積法) にあつては、前記脆性材料微粒子は平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ で、予め内部歪の大きなものを用いることが好ましい。またその速度は $50 \sim 450 \text{ m/s}$ の範囲内が好ましく、さらに好ましくは $150 \sim 400 \text{ m/s}$ である。これらの条件は基材に衝突させた際などに新生面が形成されるかに密接に関係しており、粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、粒径が小さすぎて破碎や変形が生じにくい。 $5 \mu\text{m}$ を超えると一部破碎は起こるものの、実質的にはエッチングによる膜の削り取り効果が現れるようになり、また破碎が生じないで微粒子の圧粉体の堆積に止まる場合が生じる。同じく、この平均粒径で構造物形成を行なう場合、 50 m/s 以下では、圧粉体が構造物中へ混在する現象が観察されており、 450 m/s 以上では、エッチング効果が目立つようになり、構造物形成効率が低下することがわかっている。

また、原料粒子にクラックが生じると内部歪はキャンセルされるためクラック

はない方が好ましいが、クラックがあっても所定の内部歪が存在すればよい。換言すれば、クラックが入る直前まで内部歪が蓄積されている原料微粒子が最も好ましい。

- 特開 2 0 0 0 - 2 1 2 7 6 6 号公報に開示した内容を追試してきた際に、セラミックスなどの脆性材料については必ずしもよい結果が得られなかったのは、上記の条件が整っていなかった可能性がある。

本発明に係る複合構造物の作製方法の特徴の 1 つは、室温あるいは比較的低温で行える点であり、基材として樹脂などの融点の低い材料を選定することができる。

- 10 ただし、本発明方法においては加熱工程を付加してもよい。本発明の構造物形成時には微粒子の変形・破碎時にはほとんど発熱は起こらず緻密質構造物が形成されるところに特徴があり、室温環境で十分に形成できる。従って構造物形成時に熱の関与が必ずしも要るわけではないが、微粒子の乾燥や表面吸着物の除去、活性化のための加熱や、アンカー一部形成の補助、複合構造物の使用環境などを考えた構造物と基材との熱応力の緩和、基材表面吸着物の除去、構造物形成効率の向上などを狙った基材あるいは構造物形成環境の加熱を行なうことは十分考えられる。この場合でも、微粒子や基材が溶解や焼結、極端な軟化を起こすような高温は必要ない。また前記多結晶脆性材料からなる構造物を形成した後に、当該脆性材料の融点以下の温度で加熱処理して結晶の組織制御を行うことが可能である。
- 15 また、本発明に係る複合構造物の作製方法においては、原料微粒子に形成された新生面の活性をある程度の時間持続させるために、減圧下で行なうことが好ましい。

- 25 また、超微粒子ビーム堆積法により本発明に係る複合構造物の作製方法を実施する場合には、搬送ガスの種類および／または分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物を構成する化合物の元素の欠損量を制御したり、構造物中の酸素濃度を制御したり、構造物中の結晶界面近傍に前記酸化物の酸素欠損層を形成することで、構造物の電気的特性・機械的特性・化学的特性・光学的特性・磁気的特性を制御することが可能である。

即ち、酸化アルミニウムなどの酸化物を超微粒子ビーム堆積法の原料微粒子と

して用い、これに使用するガスの酸素分圧を抑えて構造物形成を行なうと、微粒子が破碎し、微細断片粒子を形成した際に、微細断片粒子の表面から酸素が気相中に抜け出して、表面相で酸素の欠損が起こると考えられる。このあと微細断片粒子同士が再接合するため、結晶粒同士の界面近傍に酸素欠損層が形成される。

- 5 また、欠損させる元素は酸素に限らず、窒素、硼素、炭素などもでもよく、これらも特定のガス種のガス分圧を制御して、気相・固相間の元素量の非平衡状態による分配あるいは反応による元素の脱落によって達成される。

- 10 このようなガス種・ガス分圧を変化させる超微粒子ビーム堆積法により、セラミック構造物の体積固有抵抗値や、硬度、耐食性、透光性などを制御することができる。例えば酸化アルミニウムの場合、酸素ガス分圧を減少させると光学的に白濁した構造物が得られ、酸素ガス分圧を増加させると透明な構造物が得られる。

- 15 本発明にかかる複合構造物作製装置の一態様では、脆性材料超微粒子をガス中に分散させて発生させたエアロゾルを基板に高速で噴射・衝突させてセラミック超微粒子の構造物を作成するセラミック構造物作製装置において、前記エアロゾルを発生させるエアロゾル発生器と、エアロゾルを噴射するノズルと、エアロゾル中のセラミック超微粒子を分級する分級器とを備える。

- 20 なお、本発明にあつては、内部歪を有する原料微粒子を用いることが重要であるので、内部歪を付与するためのミル、例えば遊星ミルなどの高い衝撃を微粒子に付与する手段である前処理装置を別体として、あるいは作製装置の一部として配置することが好ましい。

- 25 脆性材料超微粒子は、エアロゾル発生器内でガス中に分散されてエアロゾルとなる。エアロゾルは搬送管を通じて分級器へ輸送され、分級器内で分級されて堆積にあずかる粒子のみが選抜される。この微粒子は搬送管を通じてノズルから高速で基板に向かって噴射され、微粒子は基板に衝突して堆積し、セラミックの構造物を形成する。ガスの流速は毎秒百数十～数百mの亜音速～超音速の領域である。ガス流を作成するには、ガスポンベやエアコンプレッサーを装置の前段に設置した加圧によっても可能であるし、真空ポンプを装置の後段に設置した引圧によってもよく、これらの組み合わせでもよい。また、搬送管の内径や長さを調節することにより、エアロゾル発生室内と基板近傍の絶対圧および差圧を自在に設

定できる。

前述のように、エアロゾル中の凝集した二次粒子は、基板に衝突しても緻密質のセラミック構造物を形成できず、圧粉体となるだけである。本発明で用いられる分級器によって、あらかじめセラミック構造物の形成に障害となる粗大な二次

5 粒子を排除して一次粒子のみを選抜し、十分な運動エネルギーを与えることができるこれらの粒子のみをノズルより噴射させることによって、焼成を行うことなく構造物を形成できるようになった。

また、本発明にかかる複合構造物作製装置の別の一態様では、脆性材料超微粒子をガス中に分散させて発生させたエアロゾルを基板に高速で噴射・衝突させて

10 脆性材料超微粒子の構造物を作成する複合構造物作製装置において、前記エアロゾルを発生させるエアロゾル発生器と、エアロゾルを噴射するノズルと、エアロゾル中の脆性材料超微粒子の凝集を解砕する解砕器とを備える。

脆性材料超微粒子は、エアロゾル発生器内でガス中に分散されてエアロゾルとなるが、そのほとんどが粗大な二次粒子を形成している。

15 分級器を設けても、エアロゾル中の二次粒子の存在割合が一次粒子に比較して著しく大きな場合には、エアロゾル発生器によって発生させたエアロゾル中のセラミック超微粒子の量に対して、ノズルから噴射されるエアロゾル中の脆性材料超微粒子の量が非常に少なくなり、このためセラミック構造物を形成させる時間が長くなったり、あるいはガスの使用量が膨大になるなど、実用化に際しての懸

20 念がある。

この粉体利用効率の低さを解消するために、エアロゾル発生器で発生させたエアロゾルを搬送管にて輸送し、解砕器に導入して、二次粒子を一次粒子に解砕する。この一次粒子のエアロゾルが搬送管を通じて十分に加速されてノズルから噴射し、基板に衝突して緻密質のセラミック構造物を形成する。

25 本発明にかかる別の一態様では、脆性材料超微粒子をガス中に分散させて発生させたエアロゾルを基板に高速で噴射・衝突させて脆性材料超微粒子の構造物を作成する複合構造物作製装置において、前記エアロゾルを発生させるエアロゾル発生器と、エアロゾルを噴射するノズルと、エアロゾル中のセラミック超微粒子の凝集を解砕する解砕器と、エアロゾル中の脆性材料超微粒子を分級する分級器

とを備える。

脆性材料超微粒子は、エアロゾル発生器内でガス中に分散され二次粒子を多く含むエアロゾルとなり、解砕器に導入されて一次粒子に解砕されるが、この場合でもすべての二次粒子を一次粒子に変換することは現実的に困難であり、多少の
5 二次粒子を混在させたまま搬送管へ導出することになる。粗大な二次粒子が存在すると、セラミック構造物の形成時に、一部が緻密質とならないまま内部に取り込まれたり、構造物表面に付着して、それ以降の構造物形成を妨げたり、あるいは、形成された構造物を削り取ったりするなどの弊害を及ぼす。

そこで、解砕器の後段に分級器を設置することにより、混在している二次粒子
10 を排除し、セラミック構造物の形成にあずかる微細な一次粒子のみをノズルから噴射させることができる。

本発明にかかる複合構造物作製装置の一態様では、基板とノズルの相対位置を制御する位置制御手段を備える。

基板は、たとえば上下（Z）、前後左右（XY）、角度（ θ ）方向の位置を制
15 御できるステージに設置され、構造物作製中に、基板位置を前後左右に移動させればノズルの開口部より大きな構造物面積の構造物を作成することができる。堆積厚さについては、ノズルからのセラミック超微粒子の噴射量と、基板の固定時間あるいは移動速度を調節することにより自在に設定できる。堆積厚さに追従して上下方向の位置を制御すれば、ノズルとセラミック構造物との距離を常に一定
20 にすることができる。

また、ノズルをコンピュータ制御などによる屈曲自在な可動アームの先に取り付け、上下（Z）、前後左右（XY）、角度（ θ ）方向の位置を制御しつつ、曲面や角を持つ複雑形状物の表面をなぞりながら堆積操作を行えば、複雑形状物にセラミック構造物の被覆を行うことができる。

25 本発明にかかるエアロゾル発生器の一態様では、脆性材料超微粒子を収容する容器及び、この容器に機械的振動作用を与える振動装置、電界を付与する電界発生装置の少なくとも何れかを備え、前記容器は前記ガスを導入する導入部と、前記エアロゾルを導出する導出部とを有する。

脆性材料超微粒子は、粉体として容器内に充填される。導入部から導入された

ガスは、脆性材料超微粒子を巻き上げ、容器内にエアロゾルを発生させる。エアロゾルは、導出部から導出される。導入部は、たとえば管状となっており、脆性材料超微粒子粉体内部に挿入埋没され、粉体内部からガスを放出する。容器に与えられる機械的振動作用は、セラミック超微粒子を巻き上げるための運動エネルギーの付与に使われるのみならず、導入部が脆性材料超微粒子粉体内部に埋没される場合は、導入部の開口近傍に周囲の粉体を新たに供給し、安定的にエアロゾルを発生させる作用を持つ。また、振動装置の振幅、振動速度を自在に設定して舞い上がる超微粒子の量を調節することができ、好適である。

一方、誘電体材質の容器内に充填され接触帯電している脆性材料超微粒子粉体周囲に、交流電圧を印加する電界発生装置あるいは摩擦によって静電気を発生する電界発生装置を用いて電界を形成すると、脆性材料超微粒子は、クーロン力を受けて容器壁面から浮上し、これが導入部より導入されたガス流に取り込まれてエアロゾルとなり、導出部より導出される。電界発生装置の出力を調整して与える電界の強度を調節することにより、エアロゾル中に含まれる脆性材料超微粒子の量を制御でき好適である。また脆性材料超微粒子の帯電電荷を、一方の電荷に強制的に揃えておくことも有効な手段である。これには、あらかじめ帯電処理を行なっておくことも考えられるし、帯電処理と並行して電界付与を行なうことも考えられる。例えば脆性材料超微粒子粉体にコロナ放電あるいは γ 線などの放射線を照射して電子を付加あるいは剥奪し、一次粒子を帯電させつつ直流電圧を印加すれば、脆性材料超微粒子を次々と浮上させてエアロゾルとすることができるとともに、静電気力によって凝集していた二次粒子の解砕をも期待できる。

本発明にかかる分級器の一態様では、エアロゾル発生器の導出部である。すなわち、エアロゾル発生器内に分級器が設置される。たとえば容器内の粉体内部に管状の導入部を埋没させ、容器の上方に管状の導出部を設置した上述の構成のエアロゾル発生器を用いて、容器内に巻き上げられた脆性材料超微粒子は、容器内の空間に分散するとき、その重量により高さ方向で存在割合を異にする。二次粒子のような比較的重量の大きい粒子は高く舞い上がることができないのに対し、一次粒子のような比較的重量の小さい粒子は重力の影響が小さく、またガスによる抵抗を受けやすいため、比較的高く巻き上げられる。そのため、導出部の位置

を高さ方向で適切に設定することにより、セラミック構造物の形成にあずかる一次粒子のみを選抜することができる。選抜され、量を調節された一次粒子を含むエアロゾルは、搬送管を通じてノズルより噴射されて基板に堆積し、緻密質のセラミック構造物を形成する。

- 5 本発明にかかるエアロゾル発生器の別の態様では、前記容器に篩を設けると共に、容器に機械的振動作用を与える振動装置を備える。たとえばこのエアロゾル発生器では、容器の上方に篩が設置され、ここに脆性材料超微粒子粉体が充填される。振動装置により機械的振動を与えられた脆性材料超微粒子は、設定された篩の開口径以下に篩分けされたもののみが、重力により落下し、容器の下方に
- 10 設置された導入部と導出部の間を流れるガス流中に取り込まれてエアロゾルとなり導出部から導出される。篩の開口径および開口面積を調節し、振動装置の振幅、振動速度を調節することにより、落下する脆性材料超微粒子の最大粒径や量を調節し、安定したエアロゾルを発生し供給することができるという利便性があり、このようなエアロゾル発生器を備えたセラミック構造物作製装置は、エアロゾル
- 15 をノズルより基板に向けて噴射堆積させる際、基板を一定速度で前後左右に移動させて一定堆積厚さのセラミック構造物を得るのに好適である。

- 本発明にかかる解砕器の態様では、前記エアロゾルを夫々導入、導出する導入部及び導出部と、前記エアロゾルを衝突させる衝撃板とを備え、前記セラミック超微粒子の構造物を作成する速度よりも低速でエアロゾルを衝撃板に衝突させて、粗大な凝集状態にある超微粒子を解砕することを特徴とする。上述のように、脆性材料超微粒子はほとんど凝集粒の二次粒子として存在するが、エアロゾル発生器により発生させた二次粒子を含むエアロゾルを、解砕器の導入部より加速されたジェット状のエアロゾル流として導入し、下流に設けた衝撃板に衝突させる。
- 20 このときのエアロゾル流中の脆性材料超微粒子の速度は、毎秒200m以下が適当である。衝突した二次粒子は、その衝撃により解砕されて微細な粒子（一次粒子）となり、反射してガス流中に再び取り込まれ、結果として一次粒子を多く含むエアロゾルへと変換される。この一次粒子を多く含むエアロゾルは、緻密質のセラミック構造物を形成するのに好適である。

なお、導入されるエアロゾル流の進行方向に対して、衝撃板の角度を30から

60度とすると粒子の反射方向を揃えやすく、好適である。特に、反射方向を重力ベクトルの逆方向に設定した場合などは、衝突する脆性材料超微粒子の速度と、解砕器内の圧力を適当に設定することにより、脆性材料超微粒子の反射後の空間中への舞い上がりを制御することができ、例えば衝撃板より高い位置に導出部を
5 設ければ、この舞い上がり高さを利用して解砕器に分級作用を付与することが容易である。

本発明の複合構造物作製装置は、前段側のガスポンプあるいはエアコンプレッサー、後段側の真空ポンプにより、装置内の圧力を真空から大気圧以上の範囲までで自在に制御できるが、例えば解砕器内の圧力を100Paから大気圧までで
10 制御すれば、脆性材料超微粒子の反射方向を精度良くそろえることが可能で、微粒子の利用効率向上や解砕器のコンパクト化が期待でき、大気圧以上で制御すれば、脆性材料超微粒子はガスの抵抗を受けやすく、分級効果の向上が期待できる。

本発明にかかる解砕器の別の一態様では、解砕器が複数の導入部を備え、この導入部から噴射される複数のエアロゾル流を互いに衝突させて解砕することを特
15 徴とする。

エアロゾル発生器により発生させた二次粒子を含むエアロゾルを、解砕器の複数の導入部より加速されたジェット状のエアロゾル流として導入し、この複数のエアロゾル流同士を互いに衝突させて、含まれる二次粒子に衝撃を与えて解砕する。これにより一次粒子を多く含むエアロゾルへと変換される。この一次粒子を
20 多く含むエアロゾルは、緻密質のセラミック構造物を形成するのに好適である。

本発明にかかる解砕器の別の一態様では、前記エアロゾルに超音波及び／又はマイクロ波を照射するものであることを特徴とする。たとえば、エアロゾル発生器からノズルへと通ずる管状の搬送管の途中に超音波照射部を設置し、二次粒子を多く含むエアロゾルに超音波を照射する。超音波は、圧電振動子により電氣的
25 に発生させ、共振体である超音波ホーンを用いて増幅するなどして、超音波照射部へ伝達してエアロゾルへ照射させる。エアロゾル中の二次粒子は、超音波の機械的微振動により解砕されて、一次粒子へと変換される。この一次粒子を多く含むエアロゾルは、緻密質のセラミック構造物を形成するのに好適である。

一方、脆性材料超微粒子が凝集し、粗大な二次粒子を形成する一つの要因とし

て、水分による粒子同士の付着があげられる。そのため、搬送管の途中にマイクロ波発生器を設置し、エアロゾルに水の高周波誘電加熱で用いられる振動数 2 4 5 0 M H z かその近傍のマイクロ波を照射することにより、二次粒子中の水分を加熱して瞬時に蒸発させ、凝集の要因を排除することができ、一次粒子へと解砕
5 が可能となる。この一次粒子を多く含むエアロゾルは、緻密質のセラミック構造物を形成するのに好適である。

上述した各種解砕器は、これらを組み合わせることによりさらに効果を増大させることができる。

10

図面の簡単な説明

図 1 は複合構造物作製装置の実施例 1 を説明した図。

図 2 は同複合構造物作製装置のエアロゾル発生器の断面模式図。

図 3 は複合構造物作製装置の実施例 2 を説明した図。

図 4 は実施例 2 の複合構造物作製装置のエアロゾル発生器の断面模式図。

15 図 5 は実施例 2 の複合構造物作製装置の解砕器の断面模式図。

図 6 は複合構造物作製装置の実施例 3 を説明した図。

図 7 は実施例 4 にかかるエアロゾル発生器の断面模式図。

図 8 は実施例 5 にかかる解砕器の断面模式図。

図 9 は実施例 6 にかかる解砕器の断面模式図。

20 図 1 0 は実施例 7 にかかる解砕器の断面模式図。

図 1 1 はチタン酸ジルコン酸鉛（P Z T）構造物の T E M イメージ。

図 1 2 は P Z T の原料粒子の T E M イメージ。

図 1 3 は T E M イメージよりカウントした構造物中の結晶子のサイズの分布図。

25 図 1 4 はチタン酸ジルコン酸鉛（P Z T）構造物を形成する前の酸化珪素基板の S E M イメージ。

図 1 5 はチタン酸ジルコン酸鉛（P Z T）構造物形成後の酸化珪素基板との境界部の T E M イメージ。

図 1 6 はガラス上に形成された酸化アルミニウム構造物の T E M イメージ。

図 1 7 は原料微粒子の内部歪と膜厚との関係を示すグラフ。

図 18 は図 17 のポイント A に相当する微粒子の SEM イメージ。

図 19 は図 17 のポイント B に相当する微粒子の SEM イメージ。

図 20 は図 17 のポイント C に相当する微粒子の SEM イメージ。

5 発明を実施するための最良の形態

(実施例 1)

図 1 は、複合構造物作製装置の実施例 1 を示す図であり、ヘリウムを内蔵するガスボンベ 11 は、搬送管 12 を介してエアロゾル発生器 13 に連結され、さらに搬送管を通じて構造物形成室 14 内に 5 mm × 0.5 mm の長方形の開口を持つノズル 15 が設置される。コンピュータにより上下 (Z)、前後左右 (XY) 10 に制動できる基板ホルダ 17 に金属アルミニウム (Al) の平板状の基板 16 がノズルに対向して 10 mm の間隔をあけて配置される。構造物形成室 14 は排気ポンプ 18 に接続している。

尚、本発明にあっては原料微粒子として内部歪を有するものを用いるため、原料微粒子に内部歪を付与するための前処理装置として、遊星グラインダーやミル 15 をエアロゾル発生器 13 などに隣接して配置する。ただし、異なる場所で前処理したものを搬送してきて使用することも可能である。

図 2 は実施例 1 で使用されるエアロゾル発生器 13 の断面模式図である。エアロゾル発生器 13 は、容器 131 内にあらかじめ真空乾燥により十分に吸着水分を除去した平均一次粒子径として 0.5 μm の酸化アルミニウム (Al₂O₃) のセラミック超微粒子粉体 132 を内蔵し、図 2 では図示しない搬送管 12 に接続された導入部 133 がセラミック超微粒子粉体 132 に埋没するように設置される。容器 131 の上方には上下にスライドできる導出部 134 が配置され、図 2 20 では図示しない搬送管 12 に接続される。容器 131 には、機械的振動作用を与える振動器 135 が接続される。なお、図中の矢印は、ガスおよびエアロゾル 136 の流れる向きを示す。

以上の構成からなるセラミック構造物作製装置の作用を次に述べる。ガスボンベ 11 を開き、ヘリウムガスを流量 2.5 リットル/分で搬送管 12 を通じてエアロゾル発生器 13 の導入部 133 から導入し、内部歪を有するセラミック超微

粒子粉体 1 3 2 を容器 1 3 1 内に巻き上げ、エアロゾル 1 3 6 を発生させる。このとき振動器 1 3 5 の機械的振動作用によりセラミック超微粒子粉体 1 3 2 は、次々と導入部 1 3 3 の開口近傍に供給されるため、安定的にエアロゾル 1 3 6 が発生可能である。エアロゾル 1 3 6 中のセラミック超微粒子のうち、凝集して二次粒子を形成しているものは、その重量が比較的大きいため高く舞い上がることができない。これに対して、重量の小さい一次粒子あるいはそれに準じた比較的小さい粒子は、容器内の上方まで舞い上がることができる。そのため導出部 1 3 4 は高さ方向の位置をスライドさせて適当に設定すれば分級器として働き、所望の粒径のセラミック超微粒子を選抜して導出させることができる。導出したエアロゾル 1 3 6 は、搬送管 1 2 を通じてノズル 1 5 より基板 1 6 に向けて高速で噴射される。エアロゾル 1 3 6 の噴射速度は、ノズル 1 5 の形状、搬送管 1 2 の長さ、内径、ガスポンベ 1 1 のガス圧、排気ポンプ 1 8 の排気量などにより制御される。これらの制御によりたとえばエアロゾル発生器 1 3 の内圧を数万 Pa、構造物形成室 1 4 の内圧を数百 Pa にしてこれらの間に差圧をつけることにより、噴射速度は亜音速から超音速の領域まで加速できる。十分に加速されて運動エネルギーを得たエアロゾル 1 3 6 中のセラミック超微粒子は、基板 1 6 に衝突し、その衝撃のエネルギーで細かく破碎され、これら微細断片粒子が基板に接着したり、また互いが接着接合して緻密質のセラミック構造物を形成する。基板 1 6 は 10 分間の構造物形成操作中に基板ホルダ 1 7 により前後 5 mm の往復運動をさせる。この制御により酸化アルミニウムのセラミック構造物の堆積厚さは約 50 μ m が達成される。さらに構造物形成時間を延長させれば、それに比例して堆積厚さを増加させることができる。このセラミック構造物は、すでに焼成体と同程度の硬度を保有しているため、その後の加熱操作などによる焼き締めは必要ない。

(実施例 2)

図 3 は、複合構造物作製装置の実施例 2 を示す図であり、複合構造物作製装置 20 では、圧縮空気を発生させるエアコンプレッサー 21 が、搬送管 22 を介してエアロゾル発生器 23 へと接続され、さらに下流側に解砕器 24 が設置され、10 mm × 0.5 mm の長方形の開口を持つノズル 25 へ接続されている。大気圧開放雰囲気下において、上下 (Z)、前後左右 (XY) に移動できる基板ホル

ダ 2 6 に金属アルミニウム (A 1) の基板 2 7 がノズルに対向して、その先端から 2 mm の間隔をあけて配置される。

図 4 は、実施例 2 で使用されるエアロゾル発生器 2 3 の断面模式図で、容器 2 3 1 に、図 4 では図示しない搬送管 2 2 に接続された導入部 2 3 2 と、同じく図示しない搬送管 2 2 に接続された導出部 2 3 3 が水平に配置される。導入部 2 3 2 および導出部 2 3 3 の上部にはあらかじめ真空乾燥により吸着水分を十分に除去した、平均一次粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ の酸化アルミニウム (Al_2O_3) のセラミック超微粒子粉体 2 3 4 を収容した開口径 $100 \mu\text{m}$ の篩 2 3 5 が配置される。また容器 2 3 1 は機械的振動作用を与える振動器 2 3 6 に接続されている。

図 5 は、実施例 2 で使用される解砕器 2 4 の断面模式図で、容器 2 4 1 の下方に図 5 では図示しない搬送管 2 2 に連結する円管状の導入部 2 4 2 が設置され、その下流側にエアロゾルの導入方向に対して 45° の角度で衝撃板 2 4 3 が配置される。衝撃板 2 4 3 の上方には図 5 では図示しない搬送管 2 2 に連結する、上下にスライド可能な導出部 2 4 4 が設置される。なお、図中の矢印は、エアロゾル 2 4 5 の流れる向きを示す。

以上の構成からなるセラミック構造物作製装置 2 0 の作用を次に述べる。エアコンプレッサー 2 1 を作動させ、圧縮された空気を流量 15リットル/分 で搬送管 2 2 を通じてエアロゾル発生器 2 3 の導入部 2 3 2 から導入する。下流側に平行に配置された導出部 2 3 3 との間にはガス流が形成されている。振動器 2 3 6 により容器 2 3 を振動させ、セラミック超微粒子粉体 2 3 4 の収容された篩 2 3 5 から、粒径 $100 \mu\text{m}$ 以下に篩い分けされたセラミック超微粒子を落下させる。セラミック超微粒子はガス粒中に取り込まれ、二次粒子を多く含むエアロゾル 2 3 7 となり搬送管 2 2 を通じて解砕器 2 4 に導入される。解砕器 2 4 の導入部 2 4 2 は、開口が絞られており、エアロゾル 2 3 7 はジェット状で衝撃板 2 4 3 に衝突し、含有される二次粒子が一次粒子あるいはそれに準じる粒径まで解砕され、エアロゾル 2 4 5 として反射して容器 2 4 1 の上方へ巻き上げられる。導出部 2 4 4 はスライドさせて高さ方向の位置を適当に設定すれば分級器として働き、所望の粒径のセラミック超微粒子を選抜して導出させることができる。

解砕器 2 4 から導出された一次粒子を多く含むエアロゾル 2 4 5 は、ノズル 2

5から基板27に向けて高速で噴射される。エアロゾルの噴射速度は、エアコンプレッサー21からのガス流量により亜音速から超音速の領域で制御される。十分に加速されて運動エネルギーを得たエアロゾル中のセラミック超微粒子は、基板16に衝突し、その衝撃のエネルギーで細かく破碎され、これら微細断片粒子が基板に接着したり、また互いが接着接合して緻密質の酸化アルミニウムセラミック構造物を形成する。上述の操作で、形成されるセラミック構造物の堆積厚さは1分あたり約0.5 μm であり、時間に伴い堆積厚さは増加する。また、基板ホルダ26を適宜作動させて基板27を移動させれば、所望の形状のセラミック構造物が作製できる。

10 (実施例3)

図6は、複合構造物作製装置の実施例3を示す図であり、複合構造作製装置30のノズル31は可撓な材質でできた搬送管32を通じて図示しないエアロゾル発生器に連結されている。また、ノズル31はコンピュータ33により制動される屈曲自在な可動アーム34の先端にて保持され、基板である複雑形状物35に
15 対向している。

以上の構成からなるセラミック構造物作製装置30の作用を次に述べる。図示しないエアロゾル発生器からセラミック超微粒子が搬送管32を通じて搬送され、ノズル31より高速で複雑形状物35の表面に噴射され堆積する。可動アーム34は複雑形状物35のセラミック構造物被覆対象表面から一定の距離を隔てて、
20 その表面をなぞるように移動するようコンピュータ33により制動される。従って、複雑形状物35表面にセラミック構造物が一定堆積厚みで被覆される。

(実施例4)

図7は、複合構造物作製装置に使用される実施例4としてのエアロゾル発生器40の断面模式図であり、テフロン材質の容器41に図示しない搬送管に連結する導入部42と導出部43が設置され、周囲に電界発生装置である円管状の電極44が複数離間して配置される。電極は、導線45により交流電源46と連結されている。容器41内には、酸化アルミニウム(Al_2O_3)のセラミック超微粒子粉体47が収容されている。なお、図中の矢印は、ガスおよびエアロゾルの流
25 れる方向を示す。

以上の構成からなるエアロゾル発生器40の作用を次に述べる。電気抵抗の高い酸化アルミニウムなどの場合、自然状態において粒子相互の接触帯電などにより超微粒子が両極性に帯電していることが多い。交流電源46をオンにして、電極44間に交流電圧を印加して粉体周囲に強力な電界を発生させると、セラミック超微粒子粉体47が、その帯電電荷に応じてクーロン力を受けて容器41内に浮遊する。この状態で、図示しない搬送管を通じて導入部42からガスを導入することによってエアロゾル48となり導出部43より導出させる。容器41内に発生する電界の強度を適当に設定することにより、セラミック超微粒子の浮遊量を制御でき、従って所望のエアロゾル48の濃度に設定することが容易である。

10 (実施例5)

図8は、複合構造物作製装置に使用される実施例5としての解砕器50の断面模式図であり、容器51の下部には図示しない搬送管に連結する導入部52と、導入部53がお互いのエアロゾル導入方向の延長線が接するように設置され、上部には図示しない搬送管に連結し、上下にスライド可能な導出部54が設置される。なお、図中の矢印はエアロゾルの流れる方向を示す。

以上の構成からなる解砕器50の作用を次に述べる。搬送管より搬送されたエアロゾル55は、導入部52および導入部53より一度分割されて容器51内にジェット状となって導入され、衝突する。このときエアロゾル55中のセラミック超微粒子の二次粒子同士が衝突により解砕され、一次粒子あるいはそれに準じる粒径の粒子に変換される。その後エアロゾル55は容器51内に巻き上げられる。導出部54はスライドさせて高さ方向の位置を適当に設定すれば分級器として働き、所望の粒径のセラミック超微粒子を選抜して導出させることができる。

(実施例6)

図9は、複合構造物作製装置に使用される実施例6としての解砕器60の断面模式図であり、円管状の超音波照射部61が搬送管62の途中に配置され、超音波ホーン63を介して圧電振動子64に接続されている。圧電振動子64は、導線65により超音波発振器66に接続されている。超音波発振器66は図示しない電源と接続されている。なお、図中の矢印はエアロゾルの流れる方向を示す。

以上の構成からなる解砕器60の作用を次に述べる。超音波発振器66により

圧電振動子 6 4 が振動し、高周波数超音波を発生する。高周波数超音波は、超音波ホーン 6 3 により増幅されて超音波照射部 6 1 へと伝播され、円管の中心に向かって高周波数超音波が収束して大きな音圧で照射される。一方、搬送管 6 2 よりエアロゾル 6 7 が超音波照射部 6 1 へと導入され、含有される二次粒子は、高周波数超音波の微細振動を与えられて、一次粒子あるいはそれに準じる粒径の粒子に解砕される。空気中の超音波は、ガス圧力が高いほうがより音圧レベルを減衰させずに伝播しやすいため、エアロゾル 6 7 のガス圧力を大気圧以上に設定して、解砕効率を上げることが望ましい。

(実施例 7)

10 図 1 0 は、複合構造物作製装置に使用される実施例 7 としての解砕器 7 0 の断面模式図であり、円管状のマイクロ波照射部 7 1 が搬送管 7 2 の途中に配置され、これを囲んでマイクロ波発振器 7 3 が配置され、導線 7 4 を介して電源 7 5 に接続されている。

15 以上の構成からなる解砕器 7 0 の作用を次に述べる。電源 7 5 によりマイクロ波発振器 7 3 が振動数 2 4 5 0 M H z のマイクロ波を発振する。一方、搬送管 7 2 よりエアロゾル 7 6 がマイクロ波照射部 6 1 へと導入されて、マイクロ波が照射される。含有される二次粒子に含まれ、凝集の要因となっている極性分子である水分は、マイクロ波照射の誘電損失により発熱し瞬時に蒸発する。そのため、一次粒子同士が離脱して解砕される。

20 (実施例 8)

図 1 1 に本発明に係る複合構造物の作製方法のうち、超微粒子ビーム堆積法を利用して酸化珪素基板上に形成されたチタン酸ジルコン酸鉛 (P Z T) 構造物の T E M イメージ、図 1 2 は超微粒子ビーム堆積法で使用した P Z T の原料粒子の T E M イメージ、図 1 3 は T E M イメージよりカウントした構造物中の結晶子の
25 サイズの分布図である。

原料粒子の内部歪は約 1 %、原料粒子の粒径は数百 n m サイズであった。一方、図から得られた構造物は結晶子径が 4 0 n m 以下のものがほとんどで、これらが空隙を隔てず接合していることが観察され、結晶方位に配向性は認められず、更に結晶の粒界にガラス層は存在しない。

また、図 1 4 はチタン酸ジルコン酸鉛 (P Z T) 構造物を形成する前の酸化珪素基板の表面粗さを観察した S E M イメージ、図 1 5 はチタン酸ジルコン酸鉛 (P Z T) 構造物形成後の酸化珪素基板との境界部の T E M イメージであり、これらの図を比較することで、チタン酸ジルコン酸鉛 (P Z T) 構造物の一部が酸化珪素基板に食い込んでアンカー部となっていることが認められる。

この構造物の硬度はビッカース硬さで 3 0 0 から 5 0 0 k g f / m m ² を得ており、焼成体と同程度の機械的特性を備えている。

(実施例 9)

図 1 6 に同じく超微粒子ビーム堆積法を利用して、ガラス上に形成された体積 $2 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ の酸化アルミニウム構造物の T E M イメージを、また図 1 7 に使用した酸化アルミニウムの原料粒子の T E M イメージを示す。

原料粒子の内部歪は約 1 %、原料粒子の粒径は約 4 0 0 n m であり、X 線回折測定法 (測定機器はマックサイエンス社製 M X P - 1 8) の Scherrer & Hall Method により原料粒子を構成する結晶子のサイズは 2 4 n m であることが判明している。一方構造物の結晶子径は X 線回折測定法により 9 . 8 n m の値を得ており、原料粒子より微細な結晶子からなる多結晶体であることがわかる。

図 1 6 から、結晶子同士の界面には、原子配列がランダムとなっているような粒界層 (ガラス層) が観察されず、結晶子同士がダイレクトに接着していることがわかる。これらの結晶子はいずれもアスペクト比が 2 を大きく越えないような粒状で、結晶方位の配向性はランダムであり、かつ緻密質であることが観察される。

この構造物の硬度はビッカース硬さで 1 0 0 0 k g f / m m ² 以上の値を得ており、焼成体と同程度の機械的性質を保有している。

(実施例 1 0)

実施例 8 及び 9 で用いた原料微粒子には予め前処理を施して内部歪を形成しておいた。一方、内部歪のない原料微粒子を用いた場合には好ましい結果が得られなかった。

そこで、内部歪と膜厚の関係について実験した結果を図 1 7 に示す。実験は、純度 9 9 . 6 % の酸化アルミニウム微粒子に遊星ミルを用いて粉碎処理を行い、微

粒子のキャラクタリゼーションを変化させた後、超微粒子ビーム堆積法によりアルミニウム基板上に構造物を形成した。微粒子の内部歪はX線回折により測定し、歪量は同微粒子に熱エージングを施して内部歪を除去したものを0%として基準にした。

- 5 また、図17中のポイントA、B、Cにおける微粒子のSEM写真（日立製インレンズSEM S-5000）を図18、図19及び図20に示す。

図17から内部歪は0.25%~2.0%の内部歪が好ましいことが分かる。クラックと内部歪との関係は、内部歪がない場合には図18に示すようにクラックは発生しないが、内部歪が一定値以上、本件の場合には2.0%以上となると完全
10 にクラックが形成されてしまい、さらには脱落した断片が表面に付着して図20に示すような再凝集状態となってしまう。

このように微粒子に歪を与える粉碎処理は、微粒子にかかる粉碎のための衝撃を大きく与えることのできる粉碎手段を用いるのが好ましい。微粒子に比較的一様に大きな歪を付与することができるからである。このような粉碎手段としては、
15 セラミックスの粉碎処理によく用いられるボールミルに比べて大きな重力加速度を与えることの出来る振動ミルやアトライタ、遊星ミルを用いるのが好ましく、とりわけボールミルに比べて格段に大きな重力加速度を与えることの出来る遊星ミルを用いることが最も好ましい。微粒子の状態に着目すれば、クラックは内部歪をキャンセルするものである
20 ので、最も好ましいのは、クラックが生じる直前まで内部歪が高まっている微粒子ということになる。図19に示す状態は若干のクラックが生じているが、十分に内部歪が残されている。

以上に説明したように、本発明に係る複合構造物は、基材表面にセラミックスや半金属などの脆性材料からなる構造物が形成された複合構造物であって、前記構造物は多結晶であり、前記構造物を構成する結晶は実質的に結晶配向性がなく、
25 また前記結晶同士の界面にはガラス質からなる粒界層が実質的に存在せず、更に前記構造物の一部は基材表面に食い込むアンカー部となっているので、基材との接合強度に優れ、構造物自体の密度が高く、構成粒子の粒径が均一で極めて小さい。したがって、従来にない機械的、電気的、化学的特性が期待できる。

また、本発明に係る複合構造物の作製方法を用いれば、焼成することなく高密

度の緻密質の複合構造物を形成することができる。

また、本発明によるセラミック構造物作製装置を用いて、セラミック超微粒子のエアロゾルを安定的に発生させ、エアロゾル中の二次粒子を解砕させてのち堆積させることによって、緻密質のセラミック構造物を形成するに好適となり、基板あるいはノズルを一定速度で移動させても、一定堆積厚みを保持させることができる。

(実施例 1 1)

この実施例は非化学量論的欠損について行ったものである。

10 先ず、純度 99.8% の酸化アルミニウム微粒子を用いて、エアロゾル中のガス種、ガス分圧を変化させた本発明の超微粒子ビーム堆積法により、黄銅基材上に膜厚 8 μm の酸化アルミニウム薄膜セラミック構造物を形成した。この構造物の電気抵抗率（体積固有抵抗値）の測定値を以下に示す。

A：窒素 100% の場合：体積固有抵抗値 = $4.2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$

B：窒素 50%、酸素 50% の場合：体積固有抵抗値 = $2.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$

15 また文献による酸化アルミニウムの体積固有抵抗値は $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、酸化アルミニウム中の酸素の欠損により電子伝導性、イオン伝導性が発生し、抵抗値が低下する固体電解質となることが一般に知られており、純酸化アルミニウムの体積固有抵抗値が酸素欠損量の代用特性として利用できる。

(実施例 1 2)

20 この実施例は結晶配向性について行ったものである。

平均粒径 0.4 μm の酸化アルミニウム微粒子を用いて本発明の超微粒子ビーム堆積法によりステンレス基板上に厚さ 20 μm の酸化アルミニウム構造物を形成した。この構造物の結晶配向性を X 線回折法（マックスサイエンス社製 MXP-18）により測定した。この結果を表 1 に示す。

25 表 1 では代表的な面形のピーク 4 点の積分強度計算結果を $\{h k l\} = \{113\}$ を 100 とした強度比で示す。左から原料微粒子を薄膜光学系で測定した結果、構造物を薄膜光学系で測定した結果、JCPDS カード 74-1081 コランダム酸化アルミニウムデータ、原料微粒子を集中光学系で測定した結果を記載する。

原料微粒子の集中光学系と薄膜光学系の結果がほぼ等しい為、原料粉体の薄膜

光学系の結果を無配向状態と基準し、このときの構造物の強度比のずれを百分率表示したものを表2に示す。{1 1 3}を基準として、他の3ピークのずれは11%以内に収まっており、実質上構造物は結晶配向性がないと言える。

5 表1

h k l	原料微粒子 (薄膜光学系)	構造物 (薄膜光学系)	Card74-1081	原料微粒子 (集中光学系)
1 1 0	7 2 . 0	6 4 . 2	5 7 9	6 9 . 5
1 2 1	1 0 0	1 0 0	9 9 9	1 0 0
1 2 0	7 7 . 0	7 3 . 4	8 6 6	7 7 . 0
1 3 2	6 9 . 9	6 4 . 2	6 8 0	6 6 . 0

表2

h k l	配向性のずれ
1 1 0	1 0 . 8 %
1 2 1	0 %
1 2 0	4 . 7 %
1 3 2	8 . 2 %

10

産業上の利用可能性

本発明に係る複合構造物は各種基材上に、任意の厚さのセラミックス構造物を一体的に形成できるので、微細な機械部品、磁気ヘッドの耐磨耗コート、静電チャック、摺動部材、金型などの耐磨耗コートおよび摩耗部、欠損部の補修、静電モータの絶縁コート、人工骨、人工歯根、コンデンサ、電子回路部品、酸素センサ、酸素ポンプ、バルブの摺動部、歪ゲージ、感圧センサ、圧電アクチュエータ、圧電トランス、圧電ブザー、圧電フィルタ、光シャッター、自動車のノックセンサ、超音波センサ、赤外線センサ、防振板、切削加工用工具、複写機ドラムの表面コート、多結晶太陽電池、色素増感型太陽電池、包丁・ナイフの表面コート、
20 ボールペンのボール、温度センサ、ディスプレイの絶縁コート、超伝導体薄膜、ジョセフソン素子、超塑性構造体、セラミックス発熱体、マイクロ波誘電体、撥

水コート、反射防止膜、熱線反射膜、UV吸収膜、層間絶縁膜（IMD）、シャロートレンチアイソレーション（STI）などに利用することが可能である。

請求の範囲

1. 基材表面にセラミックスや半金属などの脆性材料からなる構造物が形成された複合構造物であって、前記構造物は多結晶であり、前記構造物を構成する結晶は実質的に結晶配向性がなく、また前記結晶同士の界面にはガラス層からなる粒界層が実質的に存在せず、さらに前記構造物の一部は基材表面に食い込むアンカー部となっていることを特徴とする複合構造物。
2. 請求項1に記載の複合構造物において、前記構造物を構成する結晶は熱による粒成長を伴っていないことを特徴とする複合構造物。
- 10 3. 請求項1に記載の複合構造物において、前記構造物は、平均結晶子径が500nm以下で緻密度が70%以上であることを特徴とする複合構造物。
4. 請求項1に記載の複合構造物において、前記構造物は、平均結晶子径が1000nm以下で緻密度が95%以上であることを特徴とする複合構造物。
5. 請求項1に記載の複合構造物において、前記構造物は、平均結晶子径が50nm以下で緻密度が99%以上であることを特徴とする複合構造物。
- 15 6. 請求項1に記載の複合構造物において、前記構造物を構成する結晶は、アスペクト比が2.0以下であることを特徴とする複合構造物。
7. 請求項1に記載の複合構造物において、前記構造物を構成する結晶の界面に、結晶を構成する主要な元素以外の元素が偏析していないことを特徴とする複合構造物。
- 20 8. 請求項1に記載の複合構造物において、前記構造物を構成する結晶界面近傍には、非化学量論的欠損部を有することを特徴とする複合構造物。
9. 請求項8に記載の複合構造物において、前記結晶は金属酸化物であり、かつ前記非化学量論的欠損部は酸素欠損に基づいて非化学量論性を呈することを特徴とする複合構造物。
- 25 10. 請求項1乃至請求項9のいずれかに記載の複合構造物において、前記基材はガラス、金属、セラミックスあるいは有機化合物であることを特徴とする複合構造物。
11. 脆性材料微粒子に内部歪を印加する工程を行った後に、この内部歪が付

与された脆性材料微粒子を基材表面に高速で衝突させ、この衝突の衝撃によって前記脆性材料微粒子を変形または破碎し、この変形または破碎にて生じた活性な新生面を介して微粒子同士を再結合せしめることで、基材との境界部にその一部が基材表面に食い込む多結晶脆性材料からなるアンカー部を形成し、引き続いてこのアンカー部の上に多結晶脆性材料からなる構造物を形成することを特徴とする複合構造物の作製方法。

1 2. 脆性材料微粒子に内部歪を印加する工程を行った後に、この内部歪が付与された脆性材料微粒子を基材表面に盛り付け、この脆性材料微粒子に機械的衝撃力を付加し、その衝撃により前記脆性材料微粒子を変形または破碎し、この変形または破碎にて生じた活性な新生面を介して微粒子同士を再結合せしめることで、基材との境界部にその一部が基材表面に食い込む多結晶脆性材料からなるアンカー部と、このアンカー部の上に同じく多結晶脆性材料からなる構造物とを同時に形成することを特徴とする複合構造物の作製方法。

1 3. 請求項 1 1 または請求項 1 2 に記載の複合構造物の作製方法において、前記脆性材料微粒子に内部歪を印加する工程は、再凝集を生じない程度に前記微粒子に衝撃を与える工程としたことを特徴とする複合構造物の作製方法。

1 4. 請求項 1 1 または請求項 1 2 に記載の複合構造物の作製方法において、前記内部歪を印加する工程によって付与される内部歪を 0.25% ~ 2.0% の範囲としたことを特徴とする複合構造物の作製方法。

1 5. 請求項 1 1 に記載の複合構造物の作製方法において、前記内部歪を印加する工程を行った後の脆性材料微粒子は、平均粒径が 0.1 ~ 5 μm で、前記基材に衝突する際の前記脆性材料微粒子の速度が 50 ~ 450 m/S であることを特徴とする複合構造物の作製方法。

1 6. 請求項 1 1 に記載の複合構造物の作製方法において、前記内部歪を印加する工程を行った後の脆性材料微粒子は、平均粒径が 0.1 ~ 5 μm で、前記基材に衝突する際の前記脆性材料微粒子の速度が 150 ~ 400 m/S であることを特徴とする複合構造物の作製方法。

1 7. 請求項 1 1 乃至請求項 1 6 に記載の複合構造物の作製方法において、この作製方法は室温で行なうことを特徴とする複合構造物の作製方法。

18. 請求項11または請求項12に記載の複合構造物の作製方法において、前記多結晶脆性材料からなる構造物を形成した後に、当該脆性材料の融点以下の温度で加熱処理して結晶の組織制御を行うことを特徴とする複合構造物の作製方法。

5 19. 請求項11または請求項12に記載の複合構造物の作製方法において、この作製方法は減圧下で行なうことを特徴とする複合構造物の作製方法。

20. 請求項11、請求項15または請求項16に記載の複合構造物の作製方法において、前記基材表面に脆性材料微粒子を高速で衝突させる手段は、脆性材料微粒子をガス中に分散させたエアロゾルを、高速で基板材料に向けて噴射することとした複合構造物の作製方法。

21. 請求項20に記載の複合構造物の作製方法において、前記ガスの種類および／または分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物を構成する化合物の元素の欠損量を制御することを特徴とする複合構造物の作製方法。

15 22. 請求項20に記載の複合構造物の作製方法において、前記ガス中の酸素分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物中の酸素濃度を制御することを特徴とする複合構造物の作製方法。

20 23. 請求項20に記載の複合構造物の作製方法において、前記脆性材料微粒子に酸化物を用い、前記ガス中の酸素分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物中の結晶界面近傍に前記酸化物の酸素欠損層を形成させることを特徴とする複合構造物の作製方法。

24. 請求項20に記載の複合構造物の作製方法において、前記ガスの種類および／または分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物の電気的特性・機械的特性・化学的特性・光学的特性・磁気的特性を制御することを特徴とする複合構造物の作製方法。

25 25. 請求項20に記載の複合構造物の作製方法において、前記ガス中の酸素分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物の電気的特性・機械的特性・化学的特性・光学的特性・磁気的特性を制御することを特徴とする複合構造物の作製方法。

26. 基材表面に構造物を形成するための脆性材料微粒子であって、この微粒

子は基材との衝突若しくは機械的な衝撃が付与されることで変形若しくは破碎して活性な新生面を生成するに必要な内部歪が付与されていることを特徴とする脆性材料微粒子。

27. 請求項26に記載の脆性材料微粒子において、この微粒子の内部歪は0.

5 25%~2.0%であることを特徴とする脆性材料微粒子。

28. 請求項26に記載の脆性材料微粒子において、この微粒子の平均粒径は0.1~5 μm であることを特徴とする脆性材料微粒子。

29. 脆性材料微粒子に内部歪を印加する工程を行った後に、この内部歪が付与された脆性材料微粒子を基材表面に高速で衝突させ、この衝突の衝撃によって
10 前記脆性材料微粒子を変形または破碎し、この変形または破碎にて生じた活性な新生面を介して微粒子同士を再結合せしめることで、基材との境界部にその一部が基材表面に食い込む多結晶脆性材料からなるアンカー部を形成し、引き続いてこのアンカー部の上に多結晶脆性材料からなる構造物を形成することで得られた複合構造物。

15 30. 脆性材料微粒子に内部歪を印加する工程を行った後に、この内部歪が付与された脆性材料微粒子を基材表面に盛り付け、この脆性材料微粒子に機械的衝撃力を付加し、その衝撃により前記脆性材料微粒子を変形または破碎し、この変形または破碎にて生じた活性な新生面を介して微粒子同士を再結合せしめることで、基材との境界部にその一部が基材表面に食い込む多結晶脆性材料からなるア
20 ンカー部と、このアンカー部の上に同じく多結晶脆性材料からなる構造物とを同時に形成することで得られた複合構造物。

31. 請求項29または請求項30に記載の複合構造物において、前記脆性材料微粒子に内部歪を印加する工程は、再凝集を生じない程度に前記微粒子に衝撃を与える工程であることを特徴とする複合構造物。

25 32. 請求項29または請求項30に記載の複合構造物において、前記内部歪を印加する工程によって付与される内部歪を0.25%~2.0%の範囲とすることで得られた複合構造物。

33. 請求項29または請求項30に記載の複合構造物において、前記内部歪を印加する工程を行った後の脆性材料微粒子は、平均粒径が0.1~5 μm であ

り、前記基材に衝突する際の前記脆性材料微粒子の速度が $50 \sim 450 \text{ m/S}$ であることを特徴とする複合構造物。

34. 請求項29または請求項30に記載の複合構造物において、前記内部歪を印加する工程を行った後の脆性材料微粒子は、平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であ

5 り、前記基材に衝突する際の前記脆性材料微粒子の速度が $150 \sim 400 \text{ m/S}$ であることを特徴とする複合構造物。

35. 請求項29または請求項30に記載の複合構造物において、この複合構造物は室温で作製されることを特徴とする複合構造物。

36. 請求項29または請求項30に記載の複合構造物において、前記多結晶
10 脆性材料からなる構造物を形成した後に、当該脆性材料の融点以下の温度で加熱処理して結晶の組織制御を行うことを特徴とする複合構造物。

37. 請求項29または請求項30に記載の複合構造物において、この複合構造物は減圧下で作製されることを特徴とする複合構造物。

38. 請求項29、請求項33または請求項34に記載の複合構造物において、
15 前記基材表面に脆性材料微粒子を高速で衝突させる手段は、脆性材料微粒子をガス中に分散させたエアロゾルを、高速で基板材料に向けて噴射することとした複合構造物。

39. 請求項38に記載の複合構造物において、前記ガスの種類および／または分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物を構成する化合物の元素の欠損
20 量を制御して得られることを特徴とする複合構造物。

40. 請求項38に記載の複合構造物において、前記ガス中の酸素分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物中の酸素濃度を制御して得られることを特徴とする複合構造物。

41. 請求項38に記載の複合構造物において、前記脆性材料微粒子に酸化物を用い、前記ガス中の酸素分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物中の結晶
25 界面近傍に前記酸化物の酸素欠損層を形成させて得られることを特徴とする複合構造物。

42. 請求項38に記載の複合構造物において、前記ガスの種類および／または分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物の電気的特性・機械的特性・化

学的特性・光学的特性・磁気的特性を制御して得られることを特徴とする複合構造物。

4 3. 請求項 3 8 に記載の複合構造物において、前記ガス中の酸素分圧を制御して、前記脆性材料からなる構造物の電気的特性・機械的特性・化学的特性・光学的特性・磁気的特性を制御して得られることを特徴とする複合構造物。

4 4. 脆性材料微粒子をガス中に分散させて発生させたエアロゾルを基板に高速で噴射・衝突させて脆性材料の構造物を作製する複合構造物作製装置において、前記エアロゾルを発生させるエアロゾル発生器と、エアロゾルを噴射するノズルと、エアロゾル中の脆性材料微粒子を分級する分級器とを備えたことを特徴とする複合構造物作製装置。

4 5. 脆性材料微粒子をガス中に分散させて発生させたエアロゾルを基板に高速で噴射・衝突させて脆性材料微粒子の構造物を作製する複合構造物作製装置において、前記エアロゾルを発生させるエアロゾル発生器と、エアロゾルを噴射するノズルと、エアロゾル中の脆性材料微粒子の凝集を解砕する解砕器とを備えたことを特徴とする複合構造物作製装置。

4 6. 脆性材料微粒子をガス中に分散させて発生させたエアロゾルを基板に高速で噴射・衝突させて脆性材料微粒子の構造物を作製する複合構造物作製装置において、前記エアロゾルを発生させるエアロゾル発生器と、エアロゾルを噴射するノズルと、エアロゾル中の脆性材料微粒子の凝集を解砕する解砕器と、エアロゾル中の脆性材料微粒子を分級する分級器とを備えたことを特徴とする複合構造物作製装置。

4 7. 請求項 4 4 乃至 4 6 に記載の複合構造物作製装置において、この複合構造物作製装置には、脆性材料微粒子に内部歪を付与する前処理装置が付設されることを特徴とする複合構造物作製装置。

4 8. 請求項 4 4 乃至 4 7 に記載の複合構造物作製装置において、この複合構造物作製装置は、脆性材料微粒子に内部歪を印加するための衝撃付与手段を備えていることを特徴とする複合構造物作製装置。

4 9. 請求項 4 4 乃至 4 8 に記載の複合構造物作製装置において、前記基板と前記ノズルとの相対位置を制御する位置制御手段を備えたことを特徴とする複合

構造物作製装置。

50. 請求項49に記載の複合構造物作製装置において、前記位置制御手段が、前記ノズルを先端に備えた屈曲自在な可動アームであることを特徴とする複合構造物作製装置。

5 51. 請求項44乃至50に記載の複合構造物作製装置において、前記エアロゾル発生器が、前記脆性材料微粒子を収容する容器及び、この容器に機械的振動作用を与える振動装置、電界を付与する電界発生装置の少なくとも何れかを備え、前記容器は前記ガスを導入する導入部と、前記エアロゾルを導出する導出部とを有することを特徴とする複合構造物作製装置。

10 52. 請求項51に記載の複合構造物作製装置において、前記分級器が前記エアロゾル発生器の前記導出部であることを特徴とする複合構造物作製装置。

53. 請求項51に記載の複合構造物作製装置において、前記容器に篩を設けると共に、容器に機械的振動作用を与える振動装置を備えたことを特徴とする複合構造物作製装置。

15 54. 請求項49乃至51、又は53の何れかに記載の複合構造物作製装置において、前記解砕器が、前記エアロゾルを夫々導入、導出する導入部及び導出部と、前記エアロゾルを衝突させる衝撃板とを備え、前記脆性材料微粒子の構造物を作成する速度よりも低速でエアロゾルを衝撃板に衝突させて、粗大な凝集状態にある超微粒子を解砕することを特徴とする複合構造物作製装置。

20 55. 請求項50に記載の複合構造物作製装置において、前記解砕器が複数の導入部を備え、この導入部から噴射される複数のエアロゾル流を互いに衝突させて解砕することを特徴とする複合構造物作製装置。

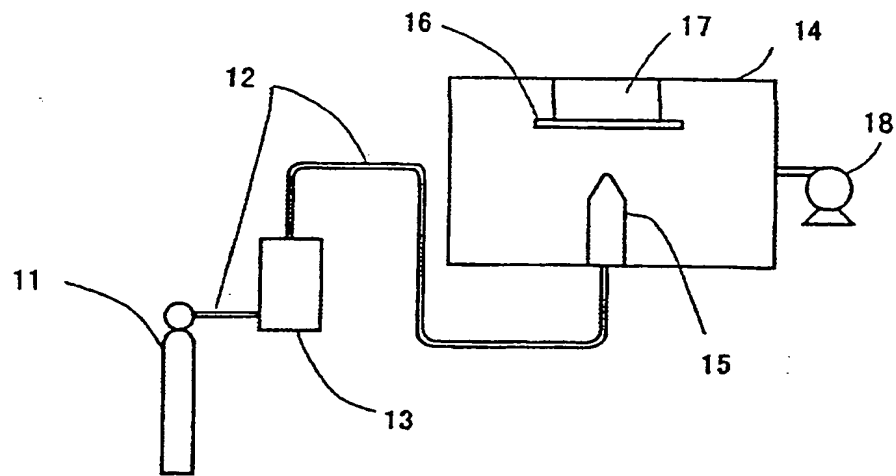
56. 請求項46乃至50、又は54、55に記載の複合構造物作製装置において、前記解砕器は、前記エアロゾルに超音波及び／又はマイクロ波を照射する

25 ものであることを特徴とする複合構造物作製装置。

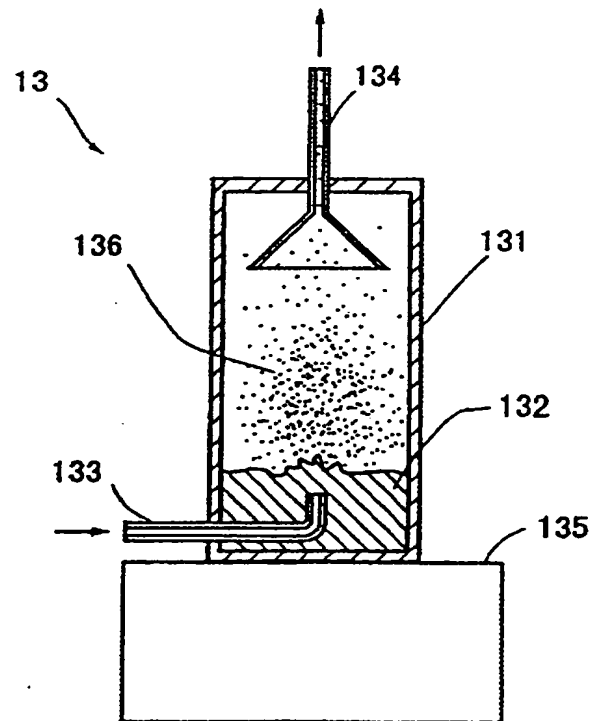
THIS PAGE BLANK (USPTO)

1/15

【図1】



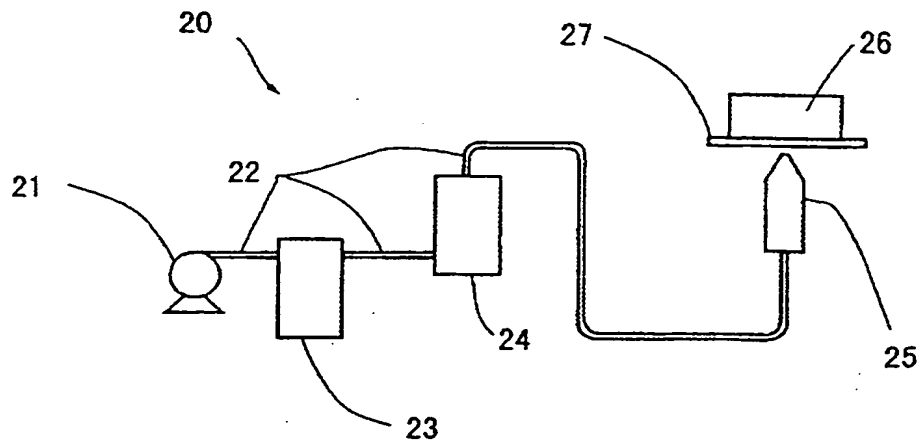
【図2】



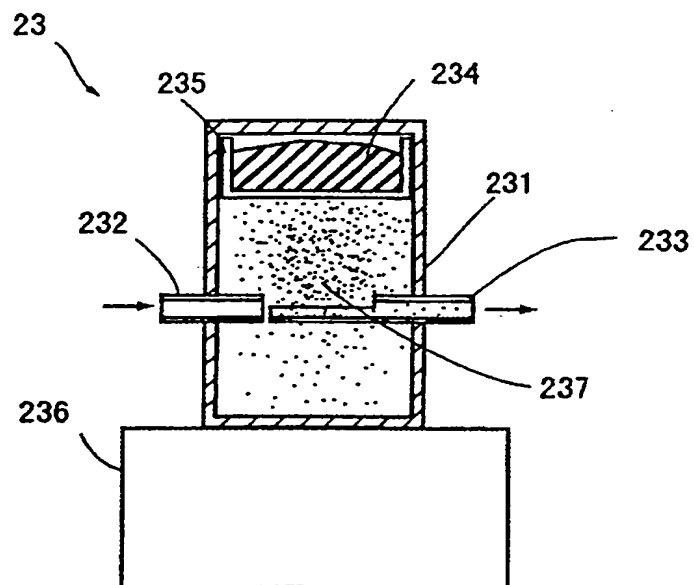
THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図 3】

2 / 1.5



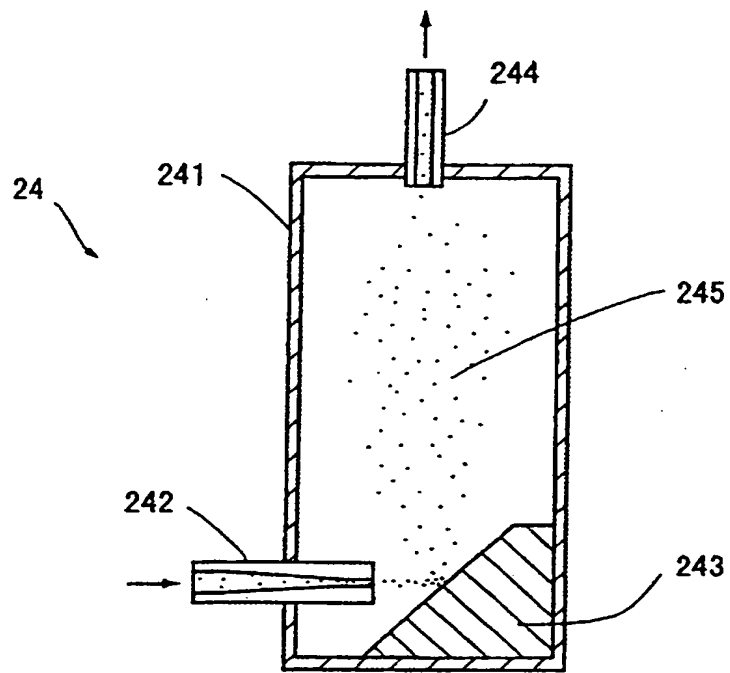
【図 4】



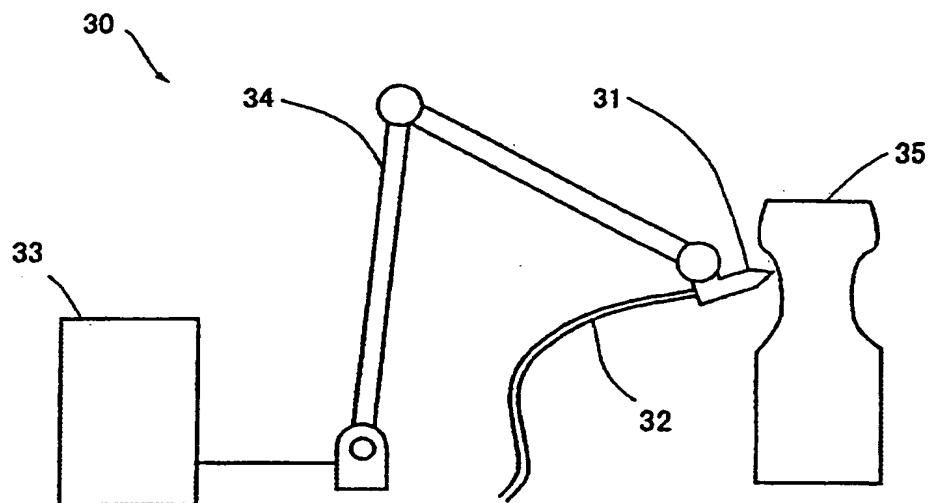
THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図 5】

3 / 15



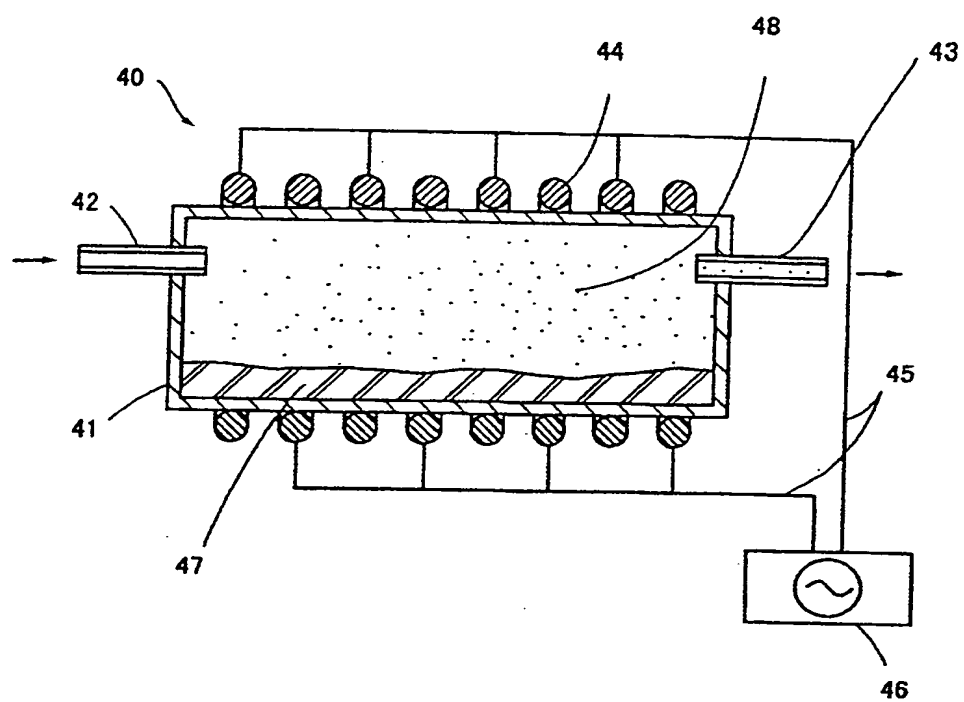
【図 6】



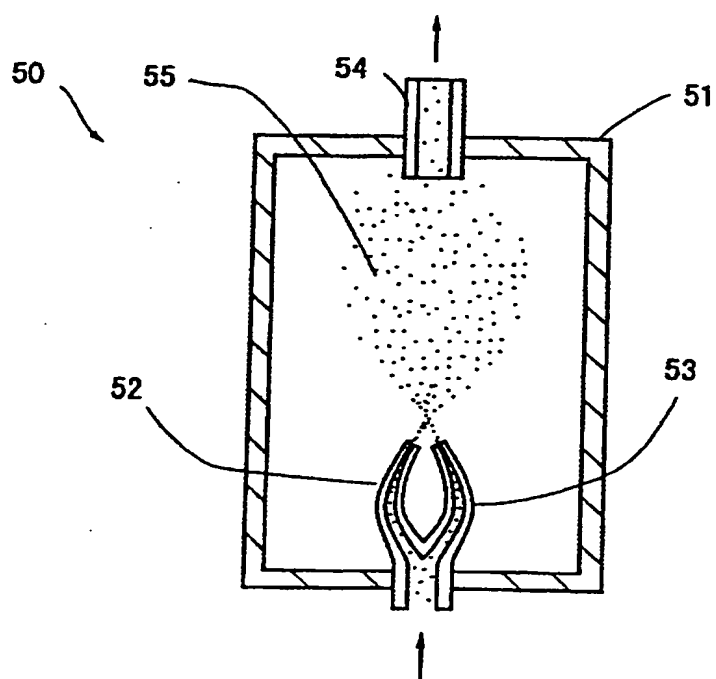
THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図 7】

4 / 1 5



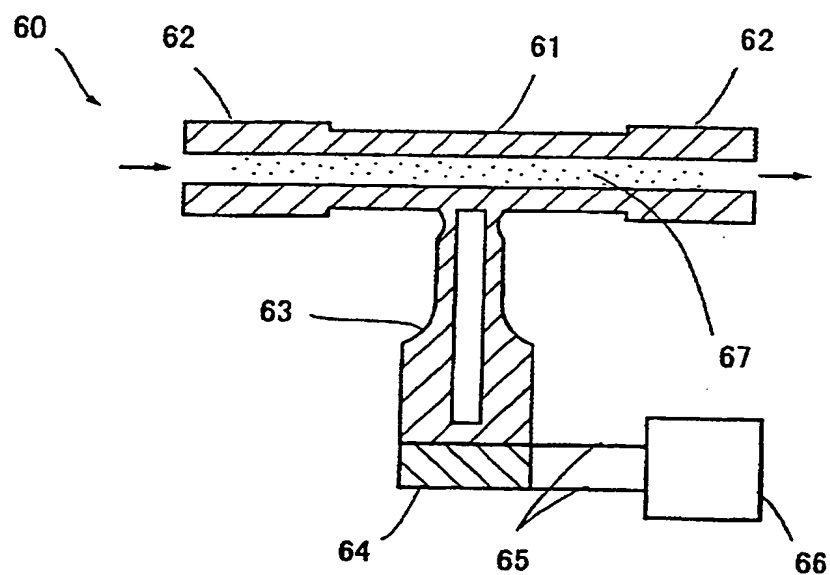
【図 8】



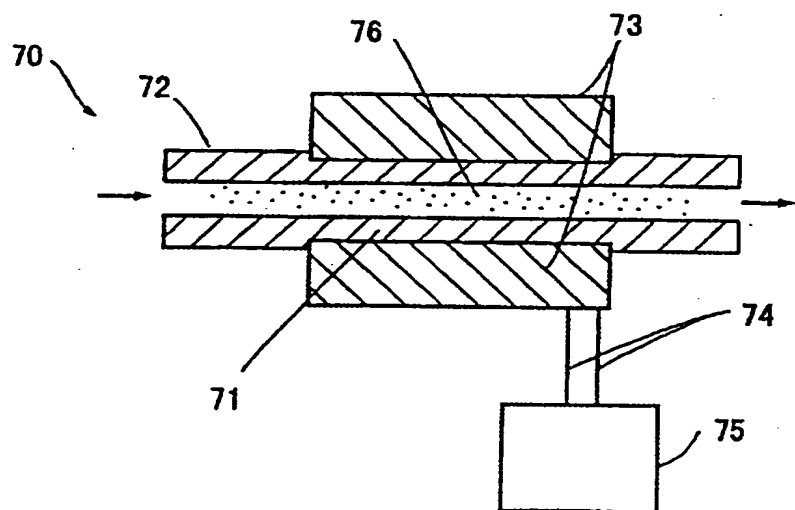
THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図 9】

5 / 1 5



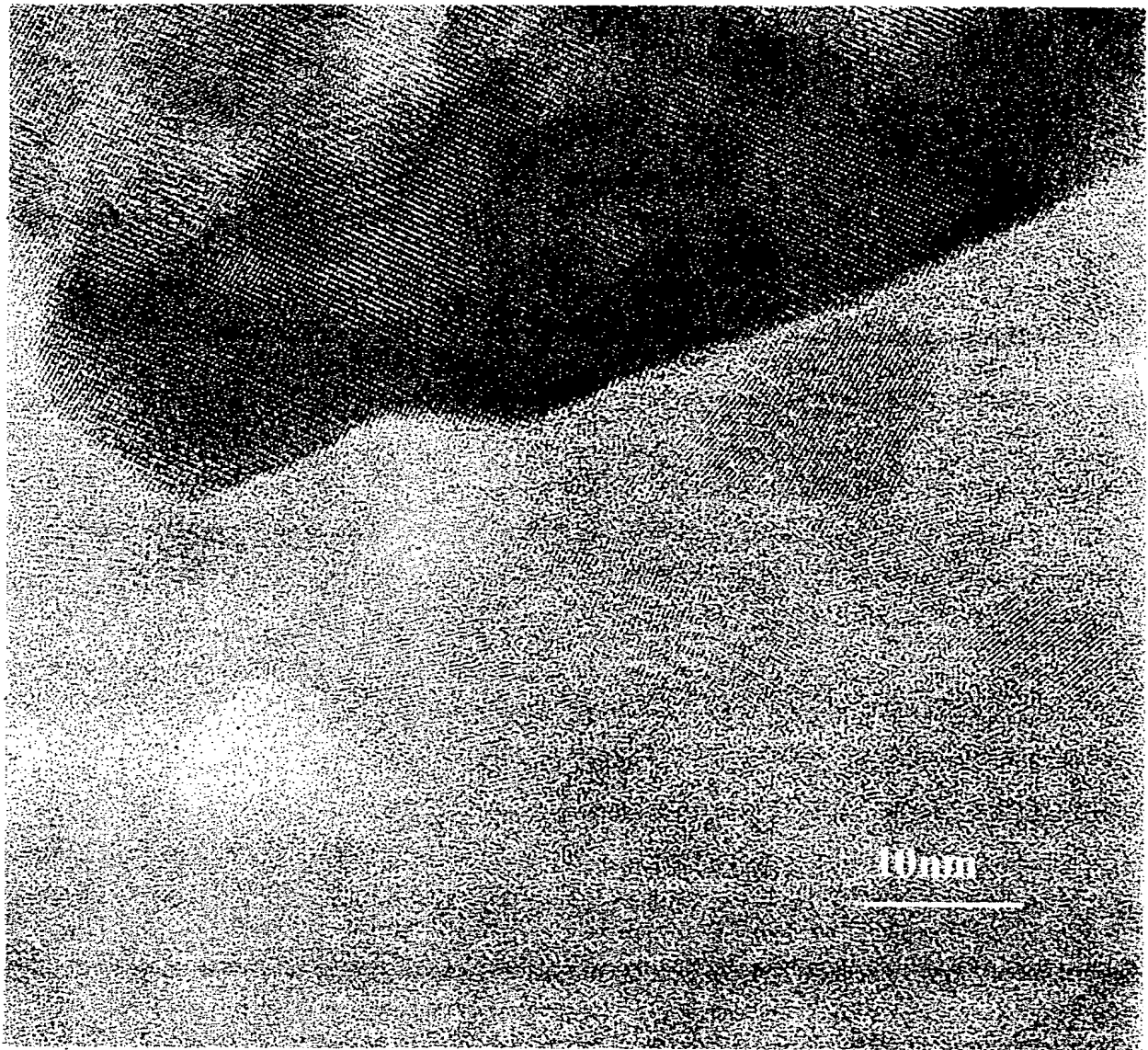
【図 10】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

6 / 15

【図 11】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

7 / 15

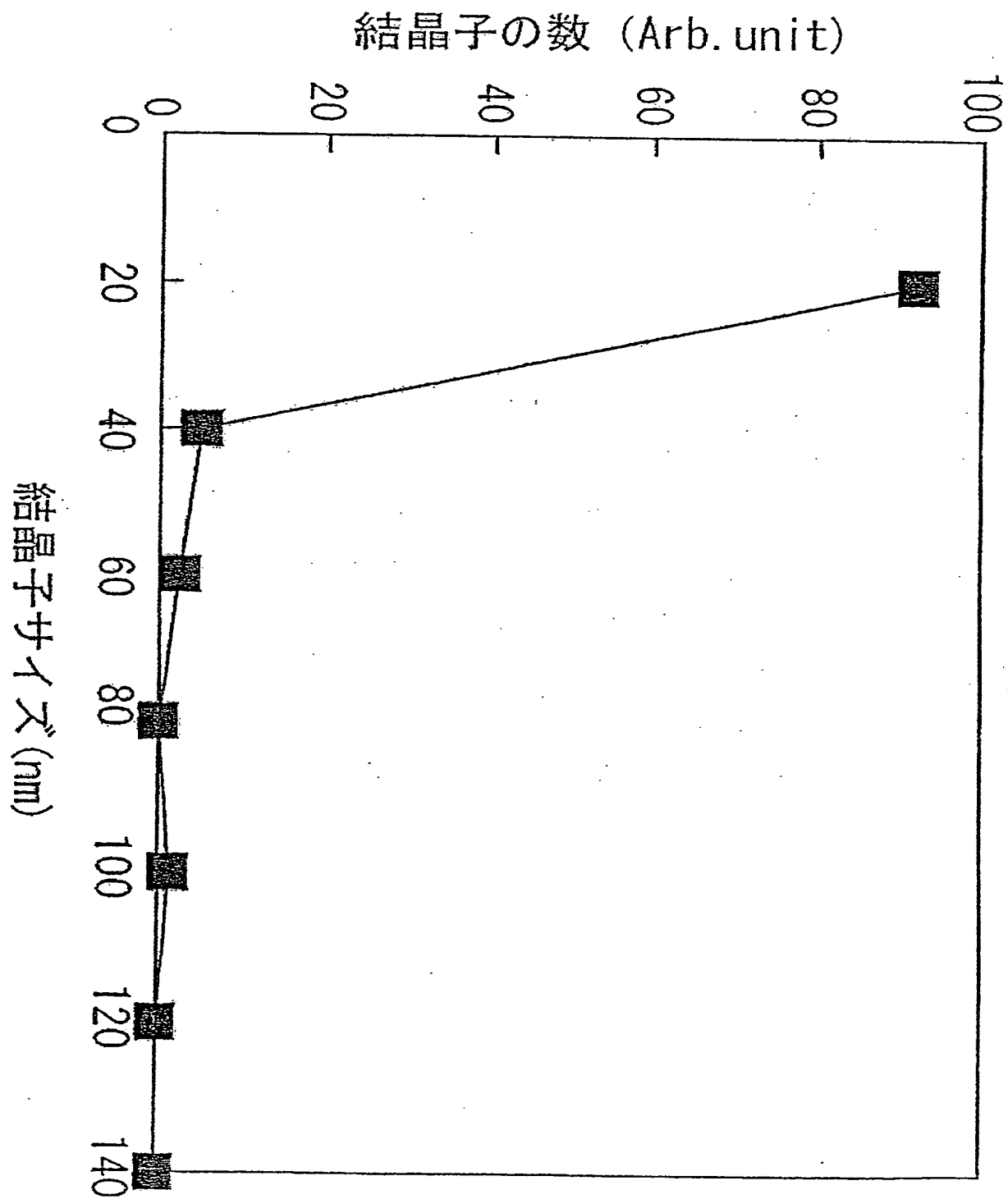
【図 12】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

8/15

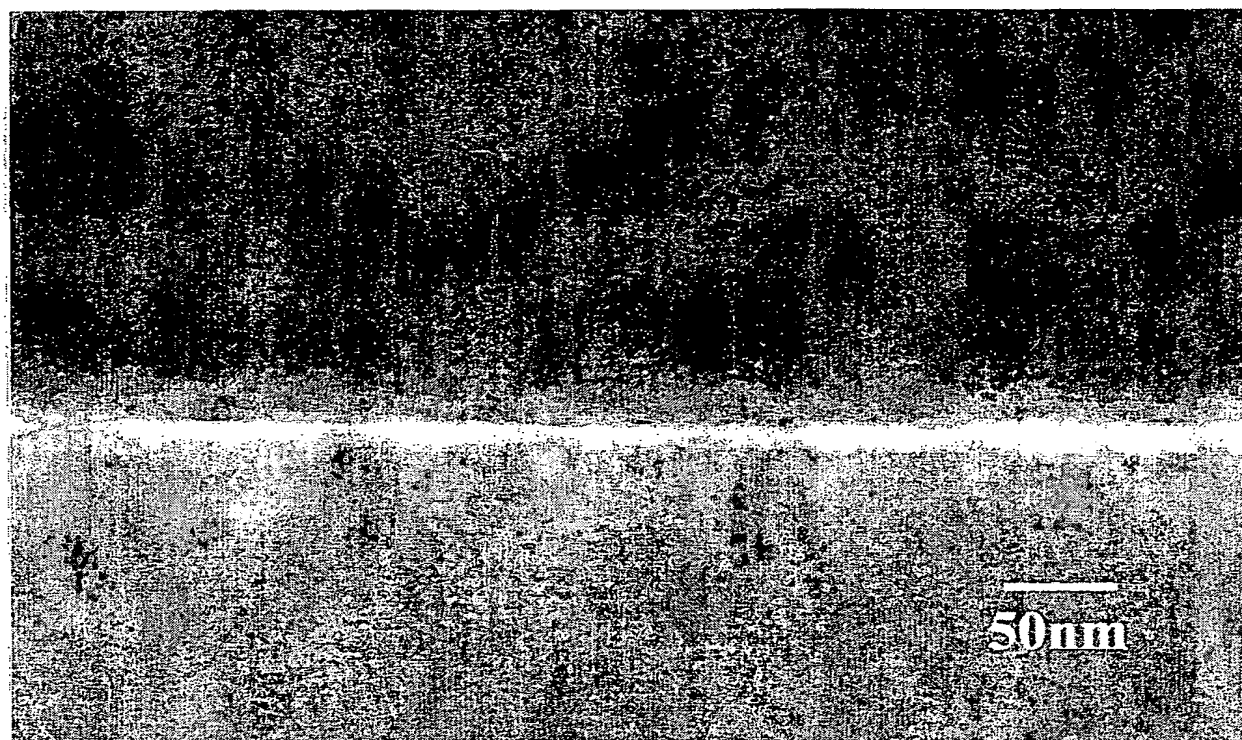
【図13】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

9 / 15

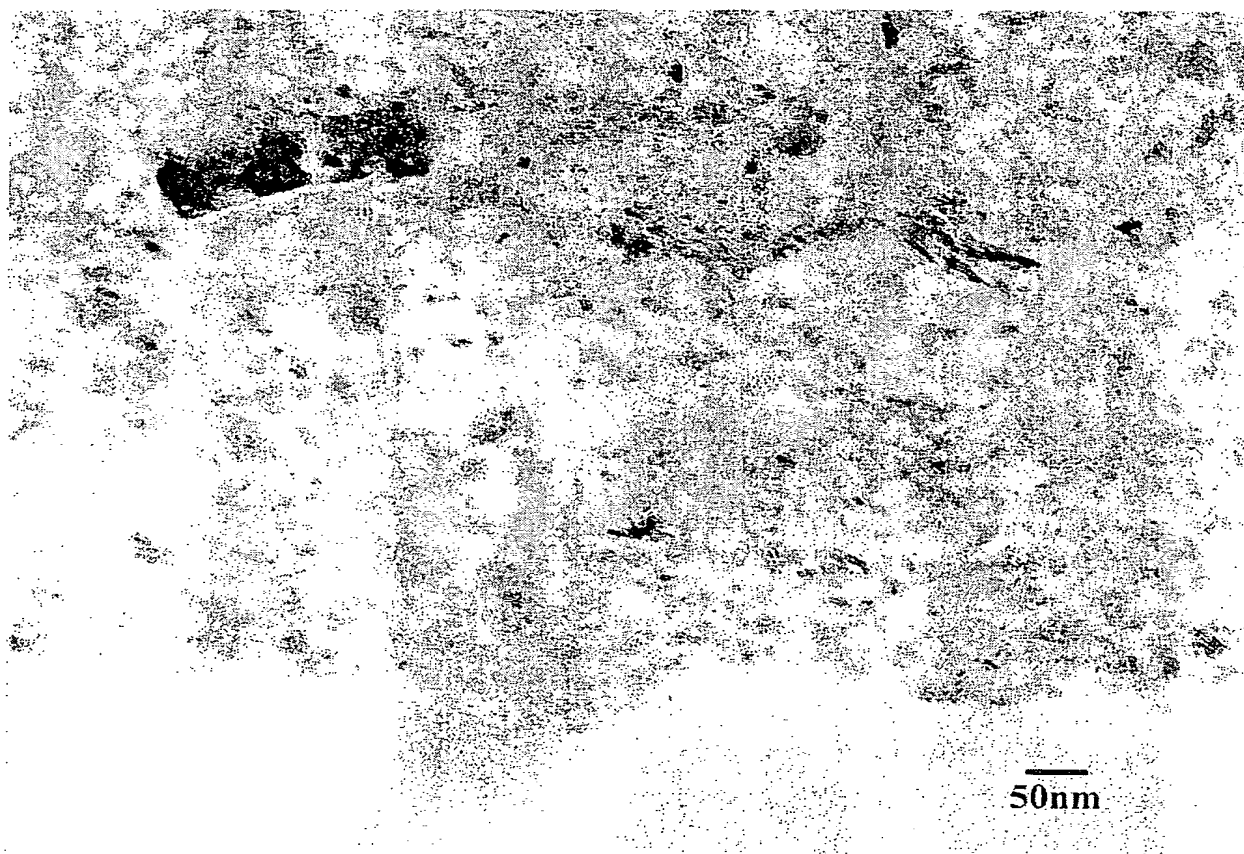
【図14】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

10/15

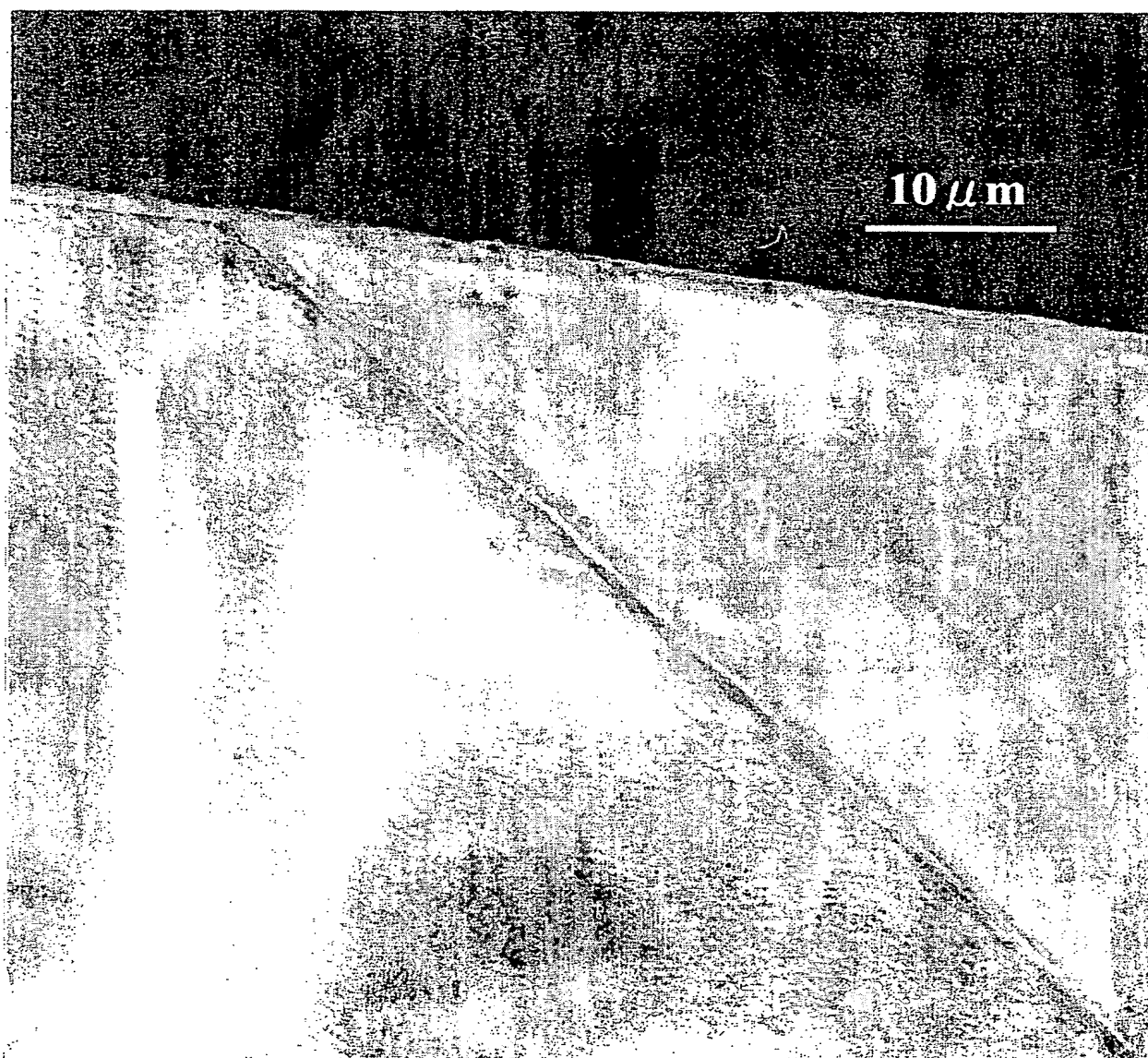
【図15】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

11/15

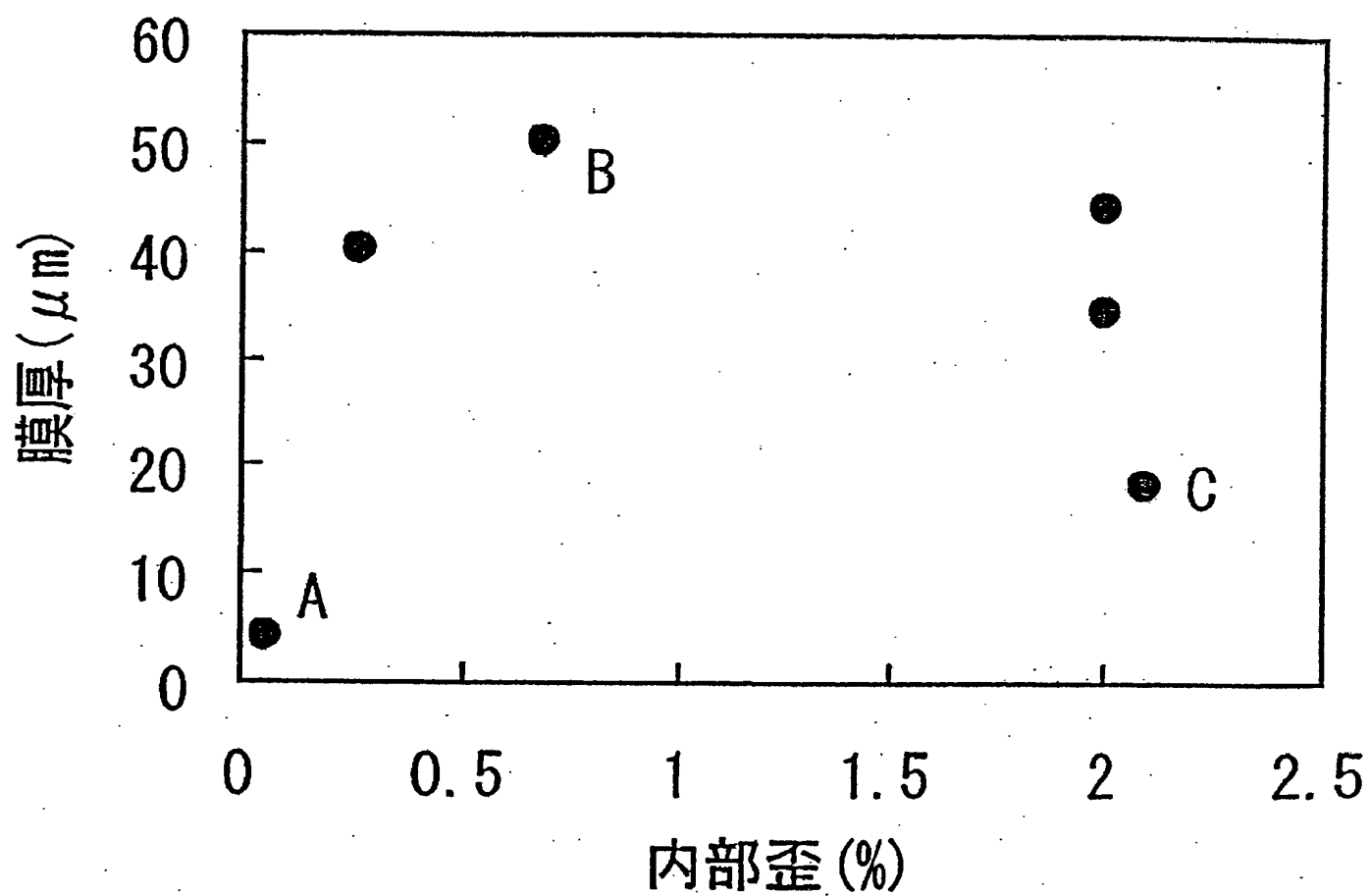
【図16】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

12/15

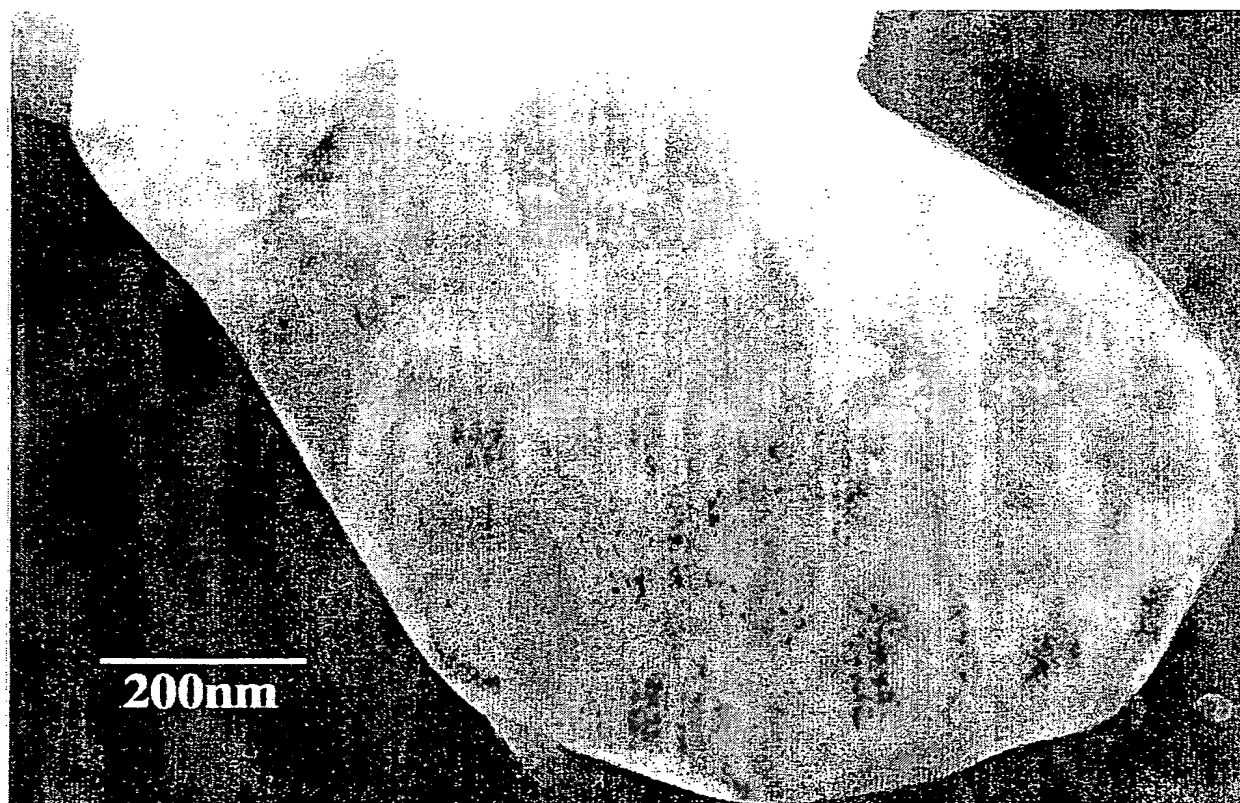
【図17】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

13/15

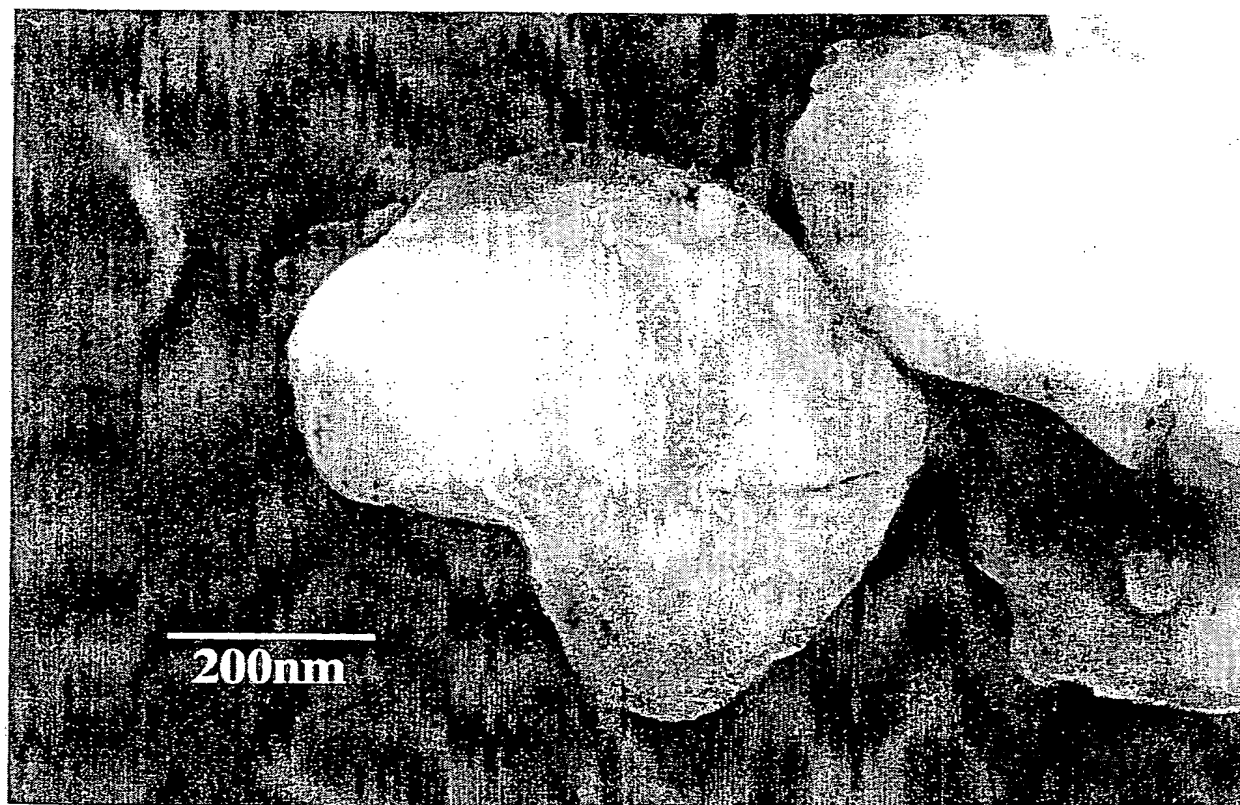
【図18】



THIS PAGE BLANK (USP 10)

14 / 15

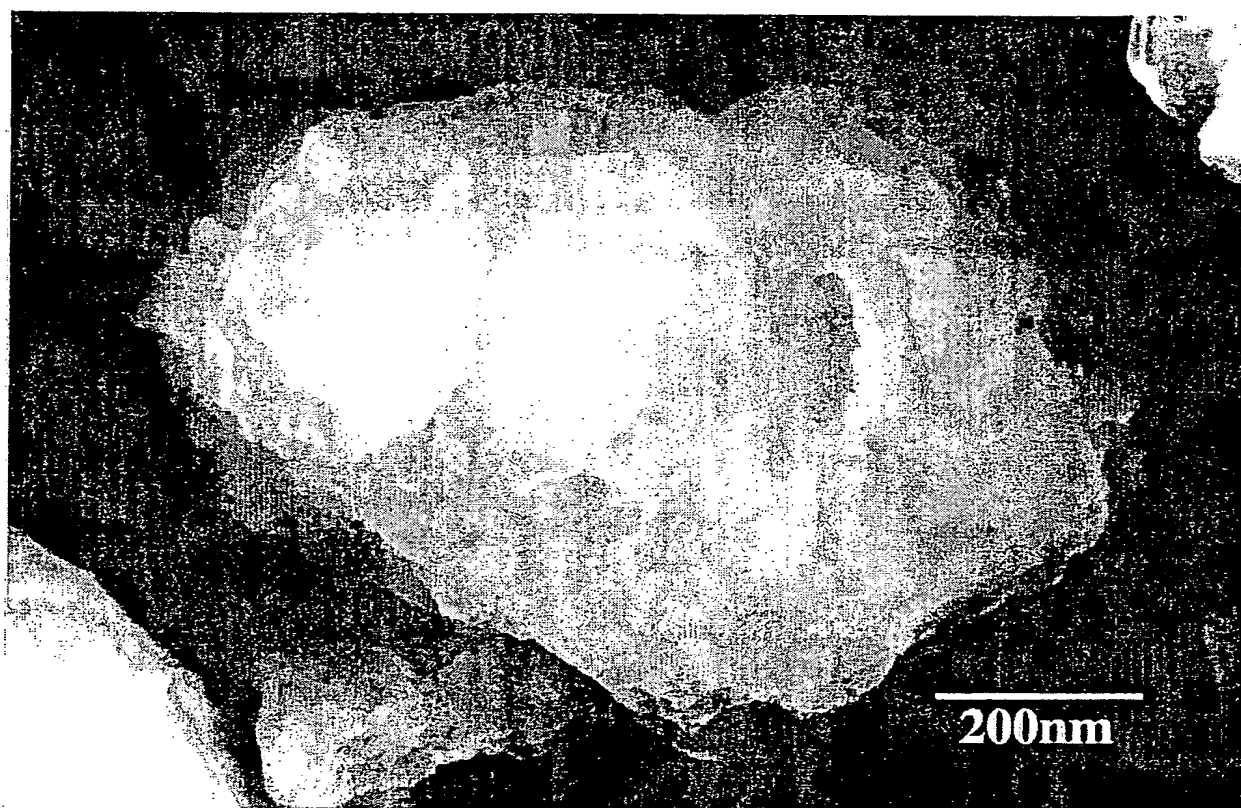
【図19】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

15 / 15

【図20】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C 24/00
C23C

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C 24/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A P	JP, 2000-313970, A (Kabushiki Kaisha Fuji Seisakusho), 14 November, 2000 (14.11.00) (Family: none)	1-56

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 December, 2000 (19.12.00)Date of mailing of the international search report
26 December, 2000 (26.12.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 24/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 24/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—2000年

日本国登録実用新案公報 1994—2000年

日本国実用新案登録公報 1996—2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A P	JP, 2000—313970, A (株式会社不二製作所), 14. 11月. 2000 (14. 11. 00) (ファミリーなし)	1—56

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 12. 00

国際調査報告の発送日

26.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424



THIS PAGE BLANK (USPTO)